

Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Využití vybraných neželezných kovů pro zjemnění mikrostruktury při
výrobě ocelových ingotů

Development of non-ferrous metals for microstructure refinement in
the production of steel ingots

Student:

Bc. David Šperlín

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Silvie Brožová, Ph.D.

Ostrava 2015

VŠB - Technická univerzita Ostrava
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra materiálového inženýrství

Zadání diplomové práce

Student: **Bc. David Šperlín**

Studijní program: N3923 Materiálové inženýrství

Studijní obor: 3911T030 Technické materiály

Téma: **Využití vybraných neželezných kovů pro zjemnění mikrostruktury při výrobě ocelových ingotů**
Development of non-ferrous metals for microstructure refinement in the production of steel ingots

Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše problematiky využití KVZ při zpracování oceli.
2. Charakteristika vybraných neželezných kovů a jejich vliv na vlastnosti vyráběné oceli.
3. Fázové diagramy Fe-KVZ.
4. Charakteristika struktury vyráběné oceli.
5. Experimentální část:
 - Příprava vzorku vybraného druhu oceli s Cé pro laboratorní zkoušky
 - Příprava a provedení metalografického vyhodnocení odlitého vzorku oceli
 - Dokumentace metalografické analýzy a EDX
 - Vyhodnocení dosažených výsledků

Seznam doporučené odborné literatury:

1. NEELAMEGGHAM, N., R. Rare Metal Technology 2014. Wiley. Canada. 2014. 212 s. ISBN 978-1-118-88882-7
2. KOMOROVÁ, L., IMRIŠ, I. Termodynamika v hutnictví. Alfa. 1991. 296 s. ISBN 80-05-01077-X
3. PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P. Nauka o materiálu. Academia, 1973. 595 s.

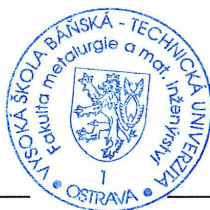
Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Silvie Brožová, Ph.D.**

Datum zadání: 28.11.2014

Datum odevzdání: 07.05.2015

prof. Ing. Vlastimil Vodárek, CSc.
vedoucí katedry



prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty

Zásady pro vypracování diplomové práce

I.

Diplomovou prací (dále jen DP) se ověřují vědomosti a dovednosti, které student získal během studia a jeho schopnosti využívat je při řešení teoretických i praktických problémů.

II.

Uspořádání diplomové práce:

- | | |
|--|------------------------------|
| 1. Titulní list | 6. Obsah DP |
| 2. Originál zadání DP | 7. Textová část DP |
| 3. Zásady pro vypracování DP | 8. Seznam použité literatury |
| 4. Prohlášení + místopřísežné prohlášení | 9. Přílohy |
| 5. Abstrakt + klíčová slova česky a anglicky | |

- ad 1) Titulním listem je koncipován podle požadavků příslušné oborové katedry.
- ad 2) Originál zadání DP student obdrží na své oborové katedře.
- ad 3) Tyto „Zásady pro vypracování diplomové práce“ následují za originálem zadání DP. („Zásady pro vypracování diplomové práce“ jsou ke stažení na webových stránkách fakulty).
- ad 4) Prohlášení + místopřísežné prohlášení napsané na zvláštním listě (ke stažení na webových stránkách fakulty) a vlastnoručně podepsané studentem s uvedením data odevzdání DP. V případě, že DP vychází ze spolupráce s jinými právníckými a fyzickými osobami a obsahuje citlivé údaje, je na zvláštním listě vloženo prohlášení spolupracující právnické nebo fyzické osoby o souhlasu se zveřejněním DP.
- ad 5) Abstrakt a klíčová slova jsou uvedena na zvláštním listě česky a anglicky v rozsahu max. 1 strany pro obě jazykové verze.
- ad 6) Obsah DP se uvádí na zvláštním listě. Zahrnuje názvy všech očíslovaných kapitol, podkapitol a statí textové části DP, odkaz na seznam příloh a seznam použité literatury, s uvedením příslušné stránky. Předpokládá se desetinné číslování.
- ad 7) Textová část DP obvykle zahrnuje:
- Úvod, obsahující charakteristiku řešeného problému a cíle jeho řešení v souladu se zadáním DP;
 - Vlastní rozpracování DP (včetně obrázků, tabulek, výpočtů) s dílčími závěry, vhodně členěné do kapitol a podkapitol podle povahy problému;
 - Závěr, obsahující celkové hodnocení výsledků DP z hlediska stanoveného zadání.

DP bude zpracována v rozsahu min. cca 45 stran (včetně obsahu a seznamu použité literatury).

Text musí být napsán vhodným textovým editorem počítače po jedné straně bílého nelesklého papíru formátu A4 při respektování následující **doporučené** úpravy – písmo Times New Roman (nebo podobné) 12b; řádkování 1,5; okraje – horní, dolní – 2,5 cm, levý – 3 cm, pravý 2 cm. Fotografie, schémata, obrázky, tabulky musí být očíslovány a musí na ně být v textu poukázáno. Budou zařazeny průběžně v textu, pouze je-li to nezbytně nutné, jako přílohy (viz ad 9).

Odborná terminologie práce musí odpovídat platným normám. Všechny výpočty musí být přehledně uspořádány tak, aby každý odborník byl schopen přezkoušet jejich správnost. U vzorců, údajů a hodnot převzatých z odborné literatury nebo z praxe musí být uveden jejich pramen - u literatury citován číselným odkazem (v hranatých závorkách) na seznam použité literatury.

Nedostatky ve způsobu vyjadřování, nedostatky gramatické, neopravené chyby v textu mohou snížit klasifikaci práce.

- ad 8) DP bude obsahovat alespoň 15 literárních odkazů, z toho nejméně 5 v některém ze světových jazyků.

Seznam použité literatury se píše na zvláštním listě. **Citaci literatury je nutno uvádět důsledně v souladu s ČSN ISO 690.** Na práce uvedené v seznamu použité literatury musí být uveden odkaz v textu DP.

- ad 9) Přílohy budou obsahovat jen ty části (speciální výpočty, zdrojové texty programů aj.), které nelze vhodně včlenit do vlastní textové části, např. z důvodu ztráty srozumitelnosti.

III.

Diplomovou práci student odevzdá ve dvou knihařsky svázaných vyhotoveních, pokud katedra garantující studijní obor neurčí jiný počet. Vnější desky budou označeny takto:

nahore: *Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava*
Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství
Katedra

uprostřed: **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

dole: **Rok** **Jméno a příjmení**

Kromě těchto dvou knihařsky svázaných výtisků odevzdá student kompletní práci také v elektronické formě do IS EDISON. Práce vložená v elektronické formě do IS EDISON se musí zcela shodovat s prací odevzdanou v tištěné formě.

IV.

Nesplnění výše uvedených zásad pro vypracování diplomové práce může být důvodem nepřijetí práce k obhajobě. O nepřijetí práce k obhajobě rozhoduje v tomto případě garant příslušného studijního oboru. Tyto zásady jsou závazné pro studenty všech studijních programů a forem magisterského, resp. navazujícího magisterského studia fakulty metalurgie a materiálového inženýrství Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava od akademického roku 2014/2015.

Ostrava 4. 11. 2014


Prof. Ing. Jana Dobrovská, CSc.
děkanka fakulty metalurgie a materiálového inženýrství
VŠB-TU Ostrava

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- jsem byl(a) seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména §35 - užití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a užití díla školního (§60 - školní dílo);
- beru na vědomí, že Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB - TUO) má právo nevýdělečně ke své vnitřní potřebě diplomovou práci užít (§35 odst. 3);
- souhlasím s tím, že diplomová práce bude archivována v elektronické formě v databázi Ústřední knihovny VŠB - TUO a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce. Souhlasím s tím, že údaje o diplomové práci budou zveřejněny v informačním systému VŠB-TUO;
- bylo sjednáno, že s VŠB - TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu §12 odst. 4 autorského zákona;
- bylo sjednáno, že užít své dílo - diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB - TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB - TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že odevzdáním své diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (Zákon o vysokých školách) bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Místopřísežně prohlašuji, že jsem celou diplomovou práci vypracoval(a) samostatně.

V Ostravě 6.5. 2015

.....
podpis (jméno a příjmení studenta)

Poděkování

Děkuji paní Ing. Silvii Brožové, Ph.D. za odbornou konzultaci a pomoc při zpracování diplomové práce.

Poděkování

Tato diplomová práce byla řešena v rámci projektu “ Nové možnosti využití elektroodpadu jako důležitý zdroj suroviny“ SP 2015/97, projektu TA03010161 „Experimentální vývoj využití neželezných kovů ve formě Mischmetalů pro zjemnění mikrostruktury při výrobě ocelových ingotů určených pro výkovky pro náročné použití“ a projektu č. LO1203 "Regionální materiálově technologické výzkumné centrum – program udržitelnosti“ financovaného Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá využitím vybraných neželezných kovů, a také vybraných kovů vzácných zemin pro zjemnění mikrostruktury vyráběných ocelových ingotů. Jsou zde popsány jak vlastnosti standardních neželezných kovů, tak kovů vzácných zemin. Tyto jsou vzhledem k tradičním legurám přidávány do oceli během tuhnutí v mnohem menších množstvích. Vznikající intermetalické fáze jsou dokumentovány v přiložených binárních diagramech Fe-KVZ. Aplikace přídavku KVZ pro správnou rafinaci struktury byla provedena u oceli 42CrMo4. Výsledky experimentálního zkoušení oceli s přídavkem ceru prokazují mimo přítomnost bainitu a martenzitu četné shluky vměstků.

Klíčová slova:

Ocel, mikrostruktura, neželezné kovy, cer.

Abstract

This master thesis deals with selected non-ferrous metals and selected rare earth metals as an addition for refining a microstructure in ingots. Properties of common non-ferrous metals and rare earth metals are described in this thesis. Rare earth metals are added in steel during solidification in much less amount compared to common alloying elements. New created intermetallic phases are illustrated in binary diagrams in appendix. The application of rare earth metals addition for proper refining of structure in the steel 42CrMo4 was used. Results of experimental examination of steel with cerium addition prove bainite, martensite and numerous clusters of inclusions.

Keywords:

Steel, microstructure, non-ferrous metals, cerium.

Obsah

1 Úvod.....	9
2 Přehled problematiky využití kovů vzácných zemin při zpracování oceli.....	10
3 Charakteristika vybraných neželezných kovů a jejich vliv na vlastnosti	
vyráběné oceli	14
3.1 Výskyt kovů vzácných zemin	15
3.2 Přídavek KVZ do oceli	16
3.3 Podíl přídavků	17
3.4 Strukturní zóny v ingotu	19
3.4.1 Zóna malých rovnoosých krystalů.....	19
3.4.2 Zóna sloupcovitých krystalů.....	20
3.4.3 Zóna velkých rovnoosých krystalů.....	21
3.5 Účinek rafinace zrna	22
3.5.1 Homogenní nukleace	22
3.5.2 Heterogenní nukleace	22
3.5.3 Konstituční přechlazení	23
3.5.4 Buněčný dendritický růst.....	24
3.6 Tuhnutí oceli	25
3.6.1 Segregace.....	27
3.6.2 Segregace kvz při tuhnutí	28
3.6.3 Smrštění.....	29
3.7 Cer jako rafinátor zrna	29
3.8 Vměstky v oceli	30
3.9 Vybrané neželezné prvky a jejich vliv na strukturu oceli.....	33
4 Fázové diagramy Fe-KVZ	37
5 Charakteristika struktury vyráběné oceli	42
5.1 Použití oceli	42
5.2 Složení oceli v experimentální tavbě	43
5.3 Tepelné zpracování oceli	43
6 Experimentální část	45
6.1 Příprava experimentu	45

6.2 Příprava vzorků oceli pro metalografickou analýzu	47
6.3 Výsledky experimentální části	49
6.3.1 Tavba 100	52
6.3.2 Tavba 101	57
6.3.3 Tavba 102	60
7 Závěr.....	65
8 Seznam literatury	68
9 Seznam příloh	73

1 Úvod

Tato diplomová práce se bude zabývat vlivem vybraných neželezných kovů na zjemnění zrna při výrobě ocelových ingotů. Cílem diplomové práce bude ověření vlivu vybraných neželezných kovů na zjemnění mikrostruktury při výrobě ocelových ingotů.

Zjemňování mikrostruktury neboli rafinace zrna má velký vliv na výsledné mechanické vlastnosti oceli. Procesem zjemňování zrna se zabývá od konce 70 let minulého století mnoho institucí, které došly k významným zjištěním. Některé výsledky provedených experimentů budou uvedeny ve druhé rešeršní kapitole.

Mezi vybrané neželezné kovy jsou ve třetí kapitole zařazeny, vedle tradičních legujících prvků, kovy vzácných zemin. Díky jejich malému přídatku dochází k rafinaci zrna a modifikaci struktury. Dále budou popsány strukturní zóny v ingotu a s nimi související vznik vměstků. Konkrétně se bude jednat o oxidicko-sulfidické vměstky a jejich umístění a segregace v ingotu. Vlastnosti tradičních legujících neželezných kovů budou uvedeny pro srovnání.

Čtvrtá kapitola bude věnována fázovým binárním diagramům kovů vzácných zemin se železem. Budou zde popsány vznikající intermetalické fáze, které se objevují v binárních diagramech kovů vzácných zemin, a parametry fázových přeměn.

V další kapitole budou popsány vlastnosti oceli 42CrMo4, která je používána pro namáhané strojní součásti zejména v automobilovém průmyslu. U této oceli je nezbytné zajištění normou předepsaných mechanických vlastností, zejména kombinace pevnosti a houževnatosti.

V rámci experimentální části diplomové práce za spolupráce VHM a.s. bude zkoumání podrobena chrom-molybdenová ocel 42CrMo4. Bude provedena série taveb v laboratoři RMTVC VŠB-TU Ostrava, kdy bude porovnána při mikrostrukturní analýze mikrostruktura výše zmíněné oceli bez přídatku ceru a s přídatkem ceru.

Výsledky experimentální části budou dále podrobeny zkoumání a stanou se materiálem jak pro další výzkum týkající se této problematiky, tak samotné společnosti VHM a.s. pro optimalizaci výrobních procesů.

2 Přehled problematiky využití kovů vzácných zemin při zpracování oceli

V současné době probíhá ve světové metalurgii snaha o komplexní řešení vedoucí ke zvýšení efektivity výzkumu a vývoje v oblasti zlepšení užitných vlastností materiálů, které mají potenciál pro využití ve více oborech. Důležitým ekonomickým i ekologickým faktorem je také snížení materiálové a energetické náročnosti při zvýšení již zmíněných užitných vlastností výrobku s využitím progresivních technologií. Problematická je také recyklace již vyrobených produktů [1, 2, 3].

Analýzou literárních údajů většinou získaných ze zahraničních zdrojů se provedl přehled problematiky z oblasti využití neželezných kovů, kovů vzácných zemin, zejména cer při zlepšení struktury a jakosti vybraných typů ocelí.

Jednou z cest, jak dosáhnout primární jemnozrné struktury, je využití vhodného množství přísady Mischmetalů, což dále zvýší stabilitu strukturních a mechanických vlastností při teplotách zpracování. V několika literárních odkazech [4, 5] se udává provedení zkoušek s přísadou titanu a niobu. Výsledky jsou však rozporné.

Dle literatury [6] lze docílit jemnozrné struktury při aplikaci EGR (Elkem Grain Refiner) na bázi ceru, případně s využitím Mischmetalů na bázi Ce + La. Tento postup byl aplikován u odlévání ingotů o hmotnosti 5 tun, případně u 10 tunového kontilitu. Efektivní obsah Ce je u různých značek ocelí různý a záleží zejména na aktuálním obsahu kyslíku a síry. Rovněž je znám vliv dezoxidace středněuhlíkové zásadité oceli cerem na morfologii sulfidických vměstků a mechanické vlastnosti ocelí. Byl nalezen vztah mezi typem sulfidických vměstků, množstvím přidávaného ceru a změnou hodnot mechanických vlastností [7].

Zajímavé jsou údaje [8] z výzkumného ústavu americké univerzity o zjemnění zcela austenitických nerezových ocelí pomocí Fe-Cr-Si-Ce předslitiny. Byly vyrobeny dvě různé skupiny experimentů austenitických korozivzdorných ocelí, jedna s přídavkem slitiny Mischmetalů (Ce + La) a druhá s přídavkem ceru pouze prostřednictvím předslitiny Fe-Cr-Si-Ce. Z metalografické zkoušky vyplývá, že podstatné snížení vzdálenosti dendritických ramen lze dosáhnout v tomto případě tím, že podporuje tvorbu Ce-Al-oxidických vměstků v tekuté oceli před ztuhnutím, které mají dobrou kompatibilitu

s krystalografickým austenitem. Jiná zkušenost [9] je z pokusů s nízkolegovanou ocelí a vznikem feritové nukleace vměstků na sulfidech ceru.

Koncept intragranulární nukleace vměstků feritu je znám ve formě svařovaných ocelářských dílů [4, 5, 6]. Tady velký počet a hustota vměstků poskytují příznivá místa pro jehlicovité formování feritu při transformaci austenitu na ferit. Stejná koncepce lze také použít na tvářené výrobky z ocelí pomocí vměstků, anebo nových očkovacích technik. I když je běžně k dispozici pouze omezený počet částic zprostředkující oxidy u ocelí, výsledky dosud získané u titanem dezoxidovaných ocelí jsou povzbudivé a jasně ukazují na možnost použití pojmu intragranulární nukleace feritu u vměstků tvářených výrobků z ocelí.

Jedním ze způsobů, jak zvýšit hustotu účinných míst nukleace pro vznik jehlicovitého feritu je vhodné legování do tekuté oceli. Nukleační částice by měly být malé ($<2\text{ }\mu\text{m}$) a jemně rozptýlené v oceli, aby se minimalizoval jejich škodlivý vliv na mechanické vlastnosti. Proto by měly být vyrobeny z lehkých slitin a doplněné těsně před litím. Kromě toho musí být nukleační částice termodynamicky stabilní v tekuté oceli, aby se zabránilo vzniku inkluzí před rozpouštěním nebo hrubnutí před ztuhnutím. To dělá sulfidy a oxidy ceru vhodné pro očkování ocelí, zejména proto, že jsou tyto druhy inkluzí známy jako silné nukleace pro místa vzniku jehlicovitého feritu.

Pokrok ve vývoji a používání zjemnění zrna pomocí sulfidů ceru a sloučenin titanu u uhlíkových ocelí je popsán v literatuře [10]. Poptávka po vysoce odolných materiálech s optimálními vlastnostmi stále roste. U ocelí výsledné mechanické vlastnosti ovlivňuje mikrostruktura. Tradiční způsob výroby jemnozrnné mikrostruktury, jenž vede k optimální kombinaci pevnosti a houževnatosti, je pomocí termomechanického zpracování. Během posledních desetiletí se ukázalo, že některé nekovové vměstky mohou mít hluboký vliv na velikost zrna ocelí. Tyto inkluze (také nazývané disperzoidy) jsou obvykle oxidy, sulfidy, nitridy a karbidy. Titan a cer se nejčastěji používají jako disperzoid u ocelí.

Slitiny pro zjemnění zrna, které obsahují cer jako reaktivní prvek, jsou již komerčně dostupné a mohou být použity jako náhrada za Mischmetaly a posílit účinnost vměstku a nukleace s ohledem na austenit a ferit v dané oceli.

V průmyslu je u ocelí rozumná míra mezi 0,2 až 0,5 hm. %. Z tohoto důvodu další zvýšení potenciálu pro zjemnění zrna a následně pro lepší kontrolu mikrostruktury

vyžaduje použití nové předslitiny obsahující vysoký počet (hustotu) nukleací oxidů a sulfidů. Tato „druhá generace zjemnění zrna“ by měla být přednostně přidána do čisté taveniny kde je málo kyslíku a síry. Takové zjemnění zrna, kde disperzoidy zabírají 50% objemu, mohou být vyprodukovány pouze díky novým výrobním metodám a pomocí správně navrhnutého legování slitin.

V literatuře [11] se hovoří o optimálních podmínkách před přidáním kovů vzácných zemin do taveniny oceli. Účinnost zpracování přídatku vzácných zemin se zvýší díky předchozí dezoxidaci (obvykle hliníkem), kde dojde ke snížení kyslíku na nejnižší úroveň, jaká je možná. Při správném použití, je nejlepší výtěžnosti dosaženo, když jsou vzácné zeminy přidány přes vakuový odplyňovač, který je schopen snížit obsah kyslíku na velmi nízkou úroveň, která předcházela doplnění. Bylo prokázáno, že obsah síry a samotný tvar zbývajících sulfidických vměstků mají výrazný vliv na mechanické vlastnosti oceli. Aby bylo možné získat stálý vliv i energii, bez kontroly tvaru sulfidu, je třeba snížit obsah síry v hotové oceli na rozsah 0,001 – 0,003 %.

Velká skupina literárních údajů o využití KVZ (kovy vzácných zemin) se týká slitin neželezných kovů, které lze v krajních případech modifikovat na oceli.

Kolektiv vědců z kanadské univerzity v Ontariu [12] se zabývá zlepšením mikrostruktury a houževnatosti hořčíkových slitin pro automobilový průmysl mikrolegováním předslitiny cer-vápník. V běžných hořčíkových slitinách je houževnatost limitována nízkým počtem aktivních skluzových systémů a tendencí k formování silné základní textury během procesu objemové deformace kvůli převaze základního skluzu. Přídavek prvků vzácných zemin do hořčíku vykazuje zvýšení relativní aktivity nezákladních skluzových režimů stejně jako značné oslabení základní textury. Tyto účinky jsou zřetelné dokonce, když je přidáno pouze malé množství KVZ do mnoha hořčíkových slitin, jako třeba Mg-Al-Zn nebo Mg-Zn. S ohledem na výhodné účinky obou legujících prvků ceru a vápníku na slitiny hořčíku a slitiny na základě Mg-Zn byla vyslovena hypotéza, že mikrolegování systému Mg-Zn v kombinaci s cerem a vápníkem může vést ke zvýšení mikrostrukturálního vylepšení a dosažení komerčně zajímavých slitin o vysoké houževnatosti a vysoké pevnosti.

V práci [13] byla charakterizována slitina Mg-5,3 hm. % Zn mikrolegovaná 0,2 hm. % Ca a 0,5 hm. % Ce, která byla protlačena a dále byla zkoumána mikrostruktura,

textura a mechanické vlastnosti této protlačené slitiny. Dvojité mikrolegování vápníkem a cerem podporuje dynamickou precipitaci, která je charakterizována vysokou hustotou precipitátů po protlačování za tepla. Jemné částice $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ precipitující dynamicky na hranicích zrn by mohly efektivně brzdit růst zrn během protlačování za tepla. Slabší textura dynamicky rekrystalizovaných zrn byla přisuzována hrubým částicím podporujícím nukleaci a přichycení hranic zrn jemnými precipitáty. Jemná dynamicky rekrystalizovaná zrna, vysoká hustota dislokací nedynamicky rekrystalizované oblasti a jemně husté precipitáty daly vzniknout vylepšené pevnosti protlačované slitině Mg-Zn-Ca-Ce. Protlačená slitina vykazovala mez kluzu 268 MPa, mez pevnosti 320 MPa a prodloužení do lomu 16,6 %. Rozmístění $\text{Ca}_2\text{Mg}_6\text{Zn}_3$ kolem hranic zrn omezovala růst zrn během protlačování za tepla, plynoucí do jemnozrné mikrostruktury. Vynikající mechanické vlastnosti při zvýšených teplotách souvisely s jemnými stálými precipitáty.

Velmi zajímavou aplikací z japonské univerzity Sendai [14] představuje možnost využití přídavku oxidu ceru do slitiny pro medicínské účely. Nový typ slitiny typu β Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TNTZ) obsahující stopu přídavku CeO_2 byl navržen jako biomedicínský implantát s vylepšenými únavovými vlastnostmi díky udržení nízkých hodnot Youngova modulu pružnosti. Z výsledků pozorování mikrostruktury zjemněné přídavkem CeO_2 bylo zjištěno, že velikost β zrna roste se zvyšujícím se obsahem ceru od obsahu 0,05 % do 0,1 %. Rozptýlené částice CeO_2 mohou být nukleačními místy pro β zrna a tudíž účinek oxidů KVZ na zjemnění mikrostruktury záleží především na velikosti a rozptýlení těchto oxidů. Youngův modul TNTZ slitiny s přídavkem CeO_2 je zachován tak nízko jako TNTZ slitiny bez přídavku CeO_2 , kdežto únavové vlastnosti jsou vysoce vylepšené. Slitina s 0,1 % Ce projevuje nejlepší únavovou pevnost mezi zkoušenými slitinami, její únavová pevnost je oproti čisté slitině TNTZ zvýšena o 66,7 %. Špatně pohyblivé oxidy KVZ mohou brzdit pohyby dislokací a z toho plynoucí odolnost proti tvorbě únavové trhliny. Oxidy KVZ také mění směr šíření trhliny, trasu šíření trhliny a účinně snižují stupeň šíření trhliny.

Z dostupných literárních údajů vypovídajících o provedených laboratorních i poloprovozních experimentech plyne, že využití ceru přidávaného do oceli je velmi různé a pohybuje se od jednotek procent do 78 %. Toto využití závisí na zvolené technologii a způsobu přidávání do oceli.

3 Charakteristika vybraných neželezných kovů a jejich vliv na vlastnosti vyráběné oceli

S rostoucím uplatněním ocelí rostou i požadavky na jejich vlastnosti. Výsledné vlastnosti ocelí lze měnit v širokém rozmezí díky optimalizaci jejich mikrostruktury. Jedním z hlavních parametrů optimalizace mikrostruktury je velikost zrna. Na rozdíl od hliníkových slitin a litiny, kde se při výrobě běžně užívají rafinační prostředky mikrostruktury jako je např. vynášení vměstků plynovými bublinami nebo mechanické zachycování vměstků na filtru [15], u oceli rafinační procesy při výrobě rozšířeny nejsou. Sekundární metalurgií může být dosaženo výrazného zlepšení vlastností ocelí a to především modifikací nebo snížením počtu vměstků.

Vměstky působí negativně na mikrostrukturu a to především z toho důvodu, že mohou být iniciačními místy vzniku mikro-dutin a trhlin a ty následně snižují pevnostní a únavové vlastnosti oceli. V poslední době byl však zjištěn pozitivní vliv nekovových vměstků při tuhnutí ocelí a následné transformaci v pevném stavu [pův16, nová 6].

Zavedením vhodných částic o předem daném složení do taveniny, které budou působit jako nečistoty a budou tedy nukleačními místy rovnoosých zrn při procesu tuhnutí v ingotu, je možné zlepšit výsledné mechanické vlastnosti oceli [16].

Běžně se využívá neželezných kovů jako je mangan, křemík, chrom, nikl, molybden, wolfram, vanad, bor, niob, titan, vápník a další. Tyto legující prvky se však musí přidávat ve větším množství oproti KVZ a působí tak na výsledné vlastnosti oceli nejenom pozitivně. Vlivy jednotlivých prvků na vlastnosti ocelí budou popsány níže. KVZ jsou přidávány do taveniny ve stopovém množství (v setinách až tisícinách hmotnostních procent) a nemusí být vůbec zaznamenány při rozbořech chemického složení. Nejčastěji v poslední době využívaným KVZ pro rafinaci oceli je cer v podobě přísady čistého ceru, eventuálně slitina Mischmetal. V rámci výzkumných experimentů byly prokázány pozitivní účinky mikrolegující přísady ceru a vápníku do slitiny hořčíku a zinku [12], přísadky CeO_2 do biomedicínské slitiny Ti-Nb-Ta-Zr [13]. V dalším případě to byl legující přísadky ceru do vysoce legované duplexní korozivzdorné oceli [17].

3.1 Výskyt kovů vzácných zemin

V přírodě lze najít kovy vzácných zemin v podobě směsných minerálů. Vyskytují se jako sloučeniny kombinací prvků z této skupiny s rozdílným chemickým složením. Navíc bývá v takovýchto minerálech téměř vždy stopa yttria nebo radioaktivního thoria.

Mezi nejznámější minerály na bázi fosforečnanu patří monazity $(\text{Ce, La, Th, Nd, Y})\text{PO}_4$ s největšími nalezišti v Indii, Kanadě, Brazílii a JAR [18]. Další hojně zastoupenou skupinou minerálů na bázi fluorouhličitanu tvoří bastnäzity $(\text{Ce, La, Y})\text{CO}_3\text{F}$ a dále minerály euxenit $(\text{Y, Ca, Ce, U, Th})(\text{Nb, Ta, Ti})_2\text{O}_6$ popřípadě samarskit $((\text{Y, Ce, U, Fe})_3(\text{Nb, Ta, Ti})_5\text{O}_{16})$. Ložiska těchto minerálů se vyskytují hlavně ve Skandinávii, USA, Číně a Vietnamu. Mezi významné zdroje KVZ patří apatity neboli fosfátové suroviny vyskytující se na poloostrově Kola v Rusku. I přes své zařazení mezi kovy vzácných zemin je cer 26. prvkem v pořadí elementárního složení Země a s luteciem se vyskytuje až 200 krát více než zlato [19].

Tato skupina vzácných zemin je tvořena prvky od protonového čísla 57 po 71 včetně, skandiem a yttriem.

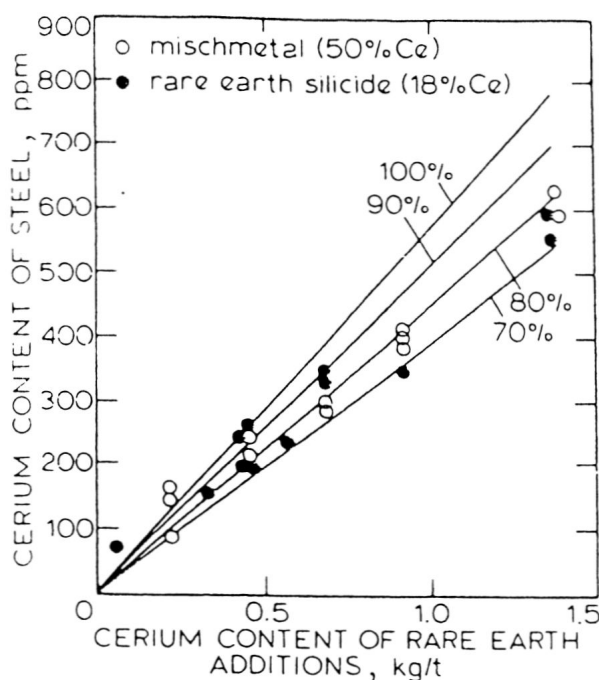
Pro svou silnou afinitu ke kyslíku a síře jsou KVZ velmi diskutovaným a zajímavým tématem především pro výrobce oceli. Teploty tání KVZ jsou vysoké, avšak teploty tání čistých KVZ oproti železu jsou nižší. Z toho vyplývá, že ihned po přidání KVZ do roztavené oceli budou KVZ reagovat za vzniku oxidů a sulfidů. Hustoty těchto sloučenin jsou blízké hustotě železa, avšak vyšší než hustoty oxidů a sulfidů jiných prvků, z čehož plyne jejich obtížnější odstranění z oceli [6]. KVZ dále zvyšují teplotu rekrytalizace, zvyšují stálost v žáru u žárupevných ocelí, zvyšují tvářitelnost vysoce legovaných ocelí a zlepšují ořezuvzdornost. Mimo tyto pozitivní vlastnosti mají také schopnost odstranit z oceli škodlivé oxidické a sulfidické vměstky. Respektive po přidání KVZ do oceli při vhodných podmínkách dochází k desulfurikaci a zbylé sulfidy jsou legovány a stávají se neškodnými. Vybrané fyzikální vlastnosti základních a nejčastěji používaných KVZ jsou uvedeny v **příloze 1** [6]. **Příloha 2** zobrazuje hustoty a teploty tání sloučenin KVZ, železa a vybraných dezoxidačních prvků [6].

3.2 Přídavek KVZ do oceli

V průběhu prvních použití přídavku KVZ při výrobě oceli byl upřednostňován silicid vzácných zemin před slitinou Mischmetal [20]. Hlavním důvodem byla cena Mischmetal. V současnosti se již více používá slitiny Mischmetal, eventuálně přídavku čistého KVZ (ceru apod.)

Vzhledem k hustotě Mischmetal (6700 kg m^{-3}), která je vyšší než hustota silicidu vzácných zemin (5500 kg m^{-3}), je pravděpodobné, že se bude méně vznášet k hladině a reagovat se struskou a vzduchem a vytvářet zotavenou strukturu při odpichu.

Laboratorní experimenty (obr. 3.1), při kterých byly do dvou totožných taveb HSLA (High Strength Low Alloy) ocelí přidány slitina Mischmetal do jedné a slitina silicidu do druhé, byla vyvozena stejná rovnice zotavení, z čehož vyplývá, že jejich působení na ocel by nemělo být rozdílné. V tabulce 3.1 je uvedeno časté chemické složení uváděných slitin KVZ. V praxi se však využívá více Mischmetal díky jeho jednoznačným výhodám oproti druhé slitině [20].



Obr 3.1: Obsah ceru v oceli pro rozdílné úrovně přídavku [20]

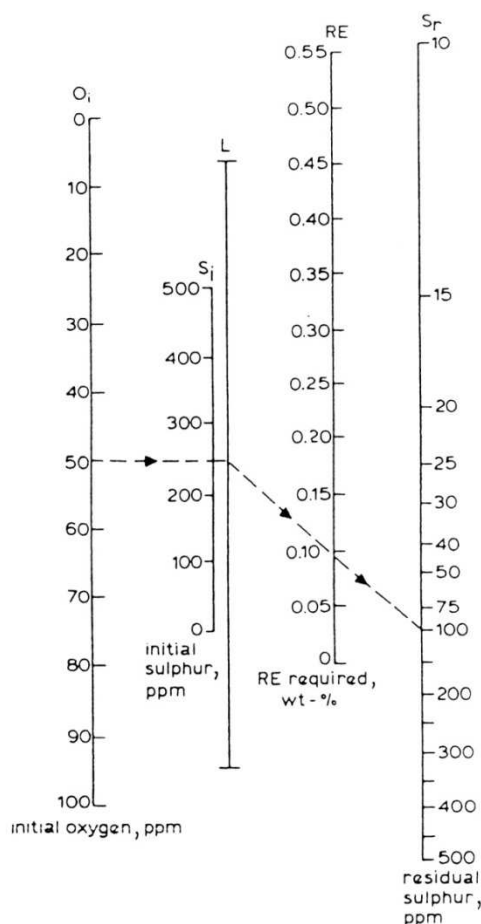
Tabulka 3.1: Časté chemické složení slitin KVZ

Typ slitiny KVZ	Časté chemické složení [hm. %]								
	Fe	Ce	La	Nd	Pr	Ostatní KVZ	Sumárně KVZ	Si	Zbytkové
Mischmetal	Max. 3,0	45-51	23-26	15-19	4-6	1-2	Min. 96,0	-	Max. 1,0
Silicid KVZ	30-35	48-50	32-34	13-14	4-5	1,5	30-35	30-35	-

3.3 Podíl přísad

Množství přísady KVZ, který má být přidán do taveniny, závisí na několika faktorech. Prvním z nich je obsah síry, který následně ovlivní tvary vzniklých sulfidů. Dále je toto množství ovlivněno typem použité slitiny, množstvím kyslíku a jeho ztrátami způsobenými oxidací. Přibližné množství přísady Mischmetal je $0,44 \text{ kg t}^{-1}$ nebo $1,26 \text{ kg}$ silicidu na tunu oceli. Přesné množství přísady může být určeno z nomogramu (obr. 3.2), který byl vytvořen Lu a McLeanem [20]. Z obrázku lze určit přísadu KVZ a následně zbytkovou síru v oceli díky původním obsahům kyslíku a síry v tavenině.

Na nomogramu je vlevo stupnice označena O_i (initial oxygen content), což označuje počáteční obsah kyslíku a S_i (initial sulphur content) neboli počáteční obsah síry. Vyznačená čára spojující tyto dvě stupnice je prodloužena a protíná osu L, která vyznačuje výchozí obsahy těchto dvou prvků v tavenině. Druhá čára protíná stupnici S_r (residual sulphur content) neboli zbytkový obsah síry. Tímto způsobem je na stupnici RE (rear earth elements) protnuta hodnota odpovídající minimálnímu obsahu přísady KVZ do oceli (hm. %).



Obr. 3.2: Nomogram určující přídavek KVZ nezbytný k dosažení přesné zbytkové úrovně síry [20]

Další způsob zjištění minimálního přídavku KVZ je dán vztahem (1) [20]:

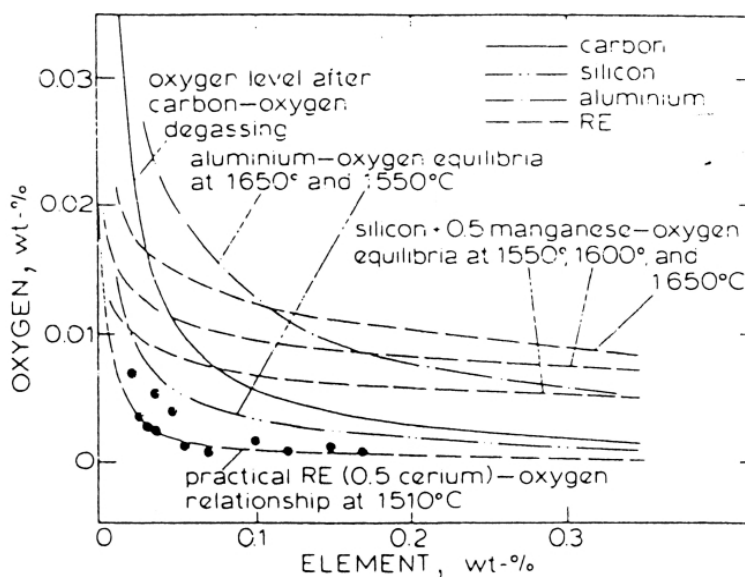
$$RE \text{ (přid.) } [\%] = RE \text{ (zbyt.) } [\%] + 15 \text{ (přednostní přídavek kyslíku}^1 \text{ [\%]) } \quad (1)$$

Z obr. 3.3 je patrné, že požadované množství zbytkového KVZ je 0,05 %, kde této hodnotě odpovídá hodnota obsahu kyslík 0,002 %. Obsah uhlíku před vakuovým odplyněním specifického tepla byl 0,01 %. Hodnota kyslíku po tomto procesu odpovídá 0,006 % vzhledem k obsahu KVZ. Dosadíme do rovnice (2):

$$RE [\%] = 0,05 + 15 (0,006 - 0,002) \quad (2)$$

Po dosazení do rovnice (1) zjistíme přídavek RE [%], tj. 0,11 kg RE·t⁻¹.

¹ kyslík je v rovnováze se zbytkovým obsahem RE [%]



Obr. 3.3: Dezoxidační vztahy pro KVZ společně s ostatními prvky běžně užívanými při výrobě oceli [20]

3.4 Strukturní zóny v ingotu

Nejvíce žádanou strukturou pro odlitky a ingoty je homogenní a jemnozrná [21]. Takových předpokladů je dosaženo tehdy, jsou-li splněny tyto podmínky:

- vytvoření velkého počtu stabilních zárodků,
- rychlý odvod latentního krystalizačního tepla a tepla z přehřáté taveniny.

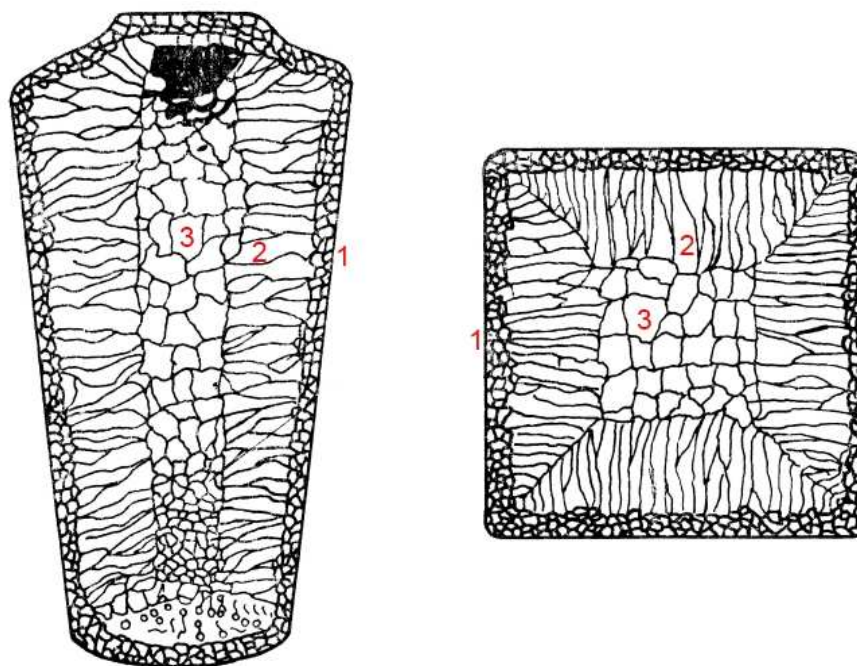
Obecně se v ingotu vyskytují tři oblasti neboli tři odlišné zóny. U stěny formy je vnější chlazená zóna rovnoosých krystalů, dále zóna sloupcovitých krystalů tvořená prodlouženými zrny, a v centru zóna rovnoosých krystalů. Velmi často dochází v ingotu k absenci jedné či dvou zón; například u korozivzdorných ocelí se nevyskytuje vnější chlazená zóna ani centrální rovnoosá zóna a ingot je tvořen plně sloupcovitou strukturou. Při správné rafinaci zrna hliníkových slitin mohou mít tyto strukturu tvořenou pouze rovnoosými zrny. Výskyt a stupeň těchto zón závisí jak na nukleaci, tak na multiplikaci krystalů [22].

3.4.1 Zóna malých rovnoosých krystalů

Jakmile se tavenina dostane do kontaktu s formou, např. kokilou, dochází k uvolňování latentního tepla. Tavenina je podchlazena pod teplotu likvidu a vznikají malá rovnoosá zrna podél stěny formy. Některá zrna rostou více a některá méně [16].

3.4.2 Zóna sloupcovitých krystalů

Následně krystaly, které mají příznivé a výhodné růstové osy, rostou ve směrech opačných odvodu tepla, neboli ve směru nejvyššího teplotního gradientu. Pro kovy krystalizující v kubické mřížce plošné a prostorově centrované je to směr $\langle 100 \rangle$, pro kovy s hexagonální mřížkou směr $\langle 1010 \rangle$ [23]. Takto vzniklé krystaly se nazývají sloupcovité neboli kolumnární krystaly. Zóna sloupcovitých krystalů je zobrazena na obr. 3.4, kde jsou vidět tři zóny ingotu viditelné při příčném průřezu. V důsledku velkého přechlazení vznikají krystalické útvary, které se nazývají dendrity. Délka a průměr dendritů jsou dány zpomalováním ochlazování, respektive snižováním rychlosti ochlazování, které souvisí s dobou od lití. V důsledku zpomalování ochlazování se zvětšuje průměr dendritů, narůstají sekundární ramena a tvoří se i některá ternární dendritická ramena. Oblast, ve které se vyskytují poslední zbytky taveniny mezi dendritickými rameny, se nazývá kašovitá neboli pastovitá zóna a její velikost je dána gradientem teploty a nerovnovážným rozmezím tuhnutí slitiny [16], [23].



Obr. 3.4: Strukturní zóny v ingotu; 1 – zóna malých rovnoosých krystalů, 2 – zóna sloupcovitých krystalů, 3 – zóna velkých rovnoosých krystalů [23]

3.4.3 Zóna velkých rovnoosých krystalů

Ve středu ingotu se vyskytují rovnoosá různě orientovaná zrna. Tato zrna vznikají multiplikací zrna, což znamená roztavení boku dendritických ramen. Boční ramena se vyznačují menším průměrem u kořenů, což zapříčiní jejich možné oddělení při následné zvyšující se teplotě. Oddělené rameno pak může působit jako základ pro nový krystal. Pomocí konvekčních proudů se může přepravované oddělené rameno vyvinout v rovnoosé zrno. Rovnoosá zrna mohou také vznikat na nukleačních místech v tavenině před zónou sloupcovitých krystalů. Podobně jako je tomu u chlazené zóny, rovnoosá zrna potřebují pro růst pevnou stěnu. Takto vzniklé stabilní částice v konstitučně podchlazené kapalině mohou působit jako nukleační místa pro nová zrna [16].

Rovnoosá zrna jsou výhodná z hlediska mechanických vlastností kovu. Při pohybu jednoho zrna k druhému přes hranici zrn se změní orientace a to způsobí, že oblast narušené mřížky je široká jen několik průměrů atomu. Velkoúhlové hranice zrn mají vysokou povrchovou energii, díky čemuž mohou být zdrojem pro reakce v pevném stavu jako difúze, fázové přeměny a precipitační reakce. Z toho vyplývá, že i koncentrace atomů rozpuštěné látky bude vyšší u hranic zrn než v centru zrna. Pokud je polykrystal pod tlakem, budou se zrna deformovat homogenně, a zároveň ještě nezměněné hranice způsobí rozdíly v deformaci mezi sousedními zrny a uvnitř zrn. V případě zvyšujícího se napětí, velikost zrna klesá a deformace se stává homogennější. Vzhledem k rotaci mřížky budou z důvodu různých skluzových systémů u stejného zrna vytvořena deformační pásma. Více skluzových systémů působících blízko hranice zrna zapříčiní, že menší velikost zrna ovlivní hranice zrna i střed zrna a učiní slitinu odolnější. Obecný vztah mezi mezí kluzu a velikostí zrna je známý jako Hall – Petchův vztah a je vyjádřený rovnicí (3) [24], [25]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + k_y \cdot d^{-1/2} \quad (3)$$

kde σ_y je mez kluzu, σ_0 je napětí potřebné pro překonání Peierls – Nabarrova třecího napětí mřížky, odporu rozpuštěných cizích atomů, odporu precipitátů přítomných v matici a defektů mřížky. K je konstanta, která je měřítkem stříhového napětí potřebného pro uvolnění nahromaděných dislokací a d je rozměr zrna. Z rovnice (3) vyplývá, že mez kluzu materiálu roste se zmenšujícím se rozměrem zrna, stejně tak i tvrdost.

3.5 Účinek rafinace zrna

Pro účinek rafinace zrna je důležitým faktorem homogenní a heterogenní nukleace a také přechlazení a dendritický růst. V další části podrobněji popíši jednotlivé faktory.

3.5.1 Homogenní nukleace

Pro utuhnutí taveniny bez nečistot je vyžadováno značné ochlazení pod její teplotu tání T_m , neboť hnací síla musí být dostatečně velká, aby přeměnila taveninu v pevnou látku. Je-li kapalina při teplotě ΔT pod teplotou T_m s volnou energií G_L , budou se atomy spolu sdružovat, aby vytvořily malou oblast pevné látky a dále rostly [26]. Volná energie se změní na G_2 , která je vyjádřena rovnicí (4) [23]:

$$G_2 = V_S \cdot G_V^S + V_L \cdot G_V^L + A_{SL} \cdot \gamma_{SL} \quad (4)$$

kde V_S je objem oblasti pevné látky, V_L je objem kapaliny, A_{SL} je plocha mezifázového rozhraní pevná látka/kapalina, G_V^S a G_V^L jsou volné energie vztažené na jednotku objemu v pevné látce a v kapalině a γ_{SL} je volná energie mezi fázemi pevná látka/kapalina.

Pod teplotou T_m je G_V je kladná, protože změna volné energie při vzniku pevné látky má negativní přínos vzhledem k nižší volné energii pevné látky, ale vytvoření mezifázového rozhraní pevná látka/kapalina je pozitivním přínosem. Následující vztah vyjadřuje volnou energii pro kouli o poloměru r :

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{SL} \quad (5)$$

Rovnice (5) ukazuje závislost na r . Nejprve je dominantní druhý člen, ale se zvyšujícím se r bude výsledek záporný. Když je ΔG_{hom} na maximu, odpovídá tomu poloměr částice r^* . Je-li $r < r^*$, může být volná energie snížena rozpuštěním pevné látky, ale v případě $r > r^*$ se součet snižuje a pevná látka roste, a tento zdroj je označován jako jádro [16], [23].

3.5.2 Heterogenní nukleace

Pro dosažení nukleace při malém přechlazení musí být snížen člen mezifázové energie. Nejjednodušším způsobem dosažení tohoto předpokladu je mít jádro v kontaktu buď s částicí, nebo se stěnou formy. Za předpokladu, že je mezifázová volná energie mezi

pevnou látkou a kapalinou γ_{SL} izotropní, lze ukázat, že pro daný objem pevné látky je celková mezifázová energie systému minimalizována, jestliže je tvar sférického klobouku s úhlem smáčení Θ dán podmínkou, že se mezifázová napětí γ_{ML} , γ_{SM} a γ_{SL} v rovině formy vyrovnávají [16].

$$\cos\theta = (\gamma_{ML} - \gamma_{SM})/\gamma_{SL} \quad (6)$$

Svislá složka γ_{SL} je nevyvážená a tlačí povrch formy směrem nahoru, přičemž rovnice (6) definuje optimální tvar zárodku, při kterém zůstává stěna formy v rovině. Tvorba zárodku je spojena s nadbytkem volné energie, což lze popsat pomocí úhlu smáčení θ a poloměru klobouku:

$$\Delta G_{het} = \left(-\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \gamma_{SL} \right) \cdot S(\theta) \quad (7)$$

kde

$$S(\theta) = (2 + \cos(\theta)) \cdot (1 - \cos(\theta))^2 / 4 \quad (8)$$

Výraz ΔG_{het} a ΔG_{hom} jsou totožné až na činitele $S(\theta)$, který je závislý pouze na úhlu smáčení.

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} \cdot S(\theta) \quad (9)$$

Tento výraz ukazuje menší bariéru aktivační energie u heterogenní nukleace oproti homogenní kvůli tvarovému faktoru. Derivací rovnice (7) dojdeme ke vztahu (10):

$$r^* = 2\gamma_{SL}/\Delta G_V \quad (10)$$

Ten ukazuje, že kritický poloměr jádra není ovlivněn stěnou formy, ale je závislý pouze na přechlazení.

3.5.3 Konstituční přechlazení

Důležitým důsledkem koncentračních rozdílů v tavenině před rostoucími krystaly je konstituční přechlazení [23]. Jakmile začne tavenina u chladné stěny formy tuhnout, teplotní gradient se rychle sníží. V důsledku měnící se koncentrace rozpuštěné látky před frontou tuhnutí je proměnlivá také teplota likvidu; se zvyšující se vzdáleností od mezifázového rozhraní koncentrace atomů rozpuštěné látky klesá a teplota likvidu roste.

Teplota likvidu může narůst natolik, že koncentrace taveniny se přibližuje rovnovážnému složení. Je-li skutečná teplota před mezifázovým rozhraním nižší než teplota likvidu, je kapalina konstitučně přechlazená, což znamená, že přechlazení pochází ze změny složení, nikoli teploty [15], [23].

3.5.4 Buněčný dendritický růst

V průběhu postupného snižování teplotního gradientu před původně rovinným rozhraním pod kritickou hodnotu nastává první etapa nabourávání rovinného rozhraní. Vznik prvního výstupku způsobuje, že rozpuštěná látka je v příčném směru odmítnuta a hromadí se u kořene výstupku. Tímto je snížena teplota likvidu, což vyvolá tvorbu dalších výstupků. Uvažujeme-li oblast konstitučně přechlazené kapaliny před tuhoucím mezifázovým rozhraním, bude teplota špičky výčnělku vyšší než u okolního rozhraní. Za předpokladu, že špička zůstává pod lokální teplotou likvidu, je tuhnutí ještě možné a výstupek se může vyvíjet. Bude-li teplotní gradient před rozhraním strmější než kritický gradient, špička poroste nad teplotou likvidu a výstupek bude znovu tát.

V takovém případě, kdy přednostním odvodem tepla nedojde k bočnímu větvení, dojde ke vzniku rovnoosých sloupcovitých krystalitů na rozhraní a jejich šíření ve směru tepelného toku [27]. Rozpuštěné látky odmítnuté z tuhnoucí kapaliny se soustřeďují do buněčných stěn, které tuhnou při nejnižších teplotách. Nicméně špičky buněk rostou do nejteplejší taveniny, a proto obsahují nejméně rozpuštěné látky. Dokonce i v případě, že koncentrace rozpuštěné látky je mnohem menší než maximální rozpustnost, může kapalina mezi buňkami dosáhnout eutektického složení a buněčné stěny budou obsahovat druhou fázi. Každá buňka má prakticky stejnou orientaci se svými sousedy a společně tvoří jedno zrno [16].

Buněčné dendritické mikrostruktury jsou stabilní pouze pro určitý rozsah teplotních gradientů. Při dostatečně nízkých teplotních gradientech je pozorováno, že buňky vyvíjejí sekundární ramena, a při větším snížení teplotních gradientů se vyvíjí terciární ramena. V souladu se změnou morfologie dochází ke změně směru primárních ramen od směru největšího tepelného toku $\langle 100 \rangle$. Se zvyšujícím se rozsahem tuhnutí se zvyšují i tendence ke tvorbě dendritů. Rovněž se v širokých mezích liší účinnost různých rozpuštěných látek. Pravděpodobný přechod z buněk do dendritů je spojen s vytvořením konstitučního přechlazení v kapalině mezi buňkami, což způsobuje nestabilitu na mezifázovém rozhraní

v příčném směru. Bylo vypořádováno, že pro jednosměrné tuhnutí není prakticky žádný teplotní gradient v kolmém směru ke směru růstu. Vývoj vzdálenosti buněk či dendritických ramen je způsoben pravděpodobně stejným jevem, který zmenšuje konstituční přechlazení ve sledované kapalině na velmi nízkou úroveň. Vzdálenosti buněk i dendritických ramen se zmenšují s rostoucí rychlostí ochlazování. Vyšší míra ochlazování umožní méně času pro boční difúzi odmítnuté rozpuštěné látky, a proto tyto vyžadují menší vzdálenost buněk či dendritických ramen, aby se zabránilo konstitučnímu přechlazení [16].

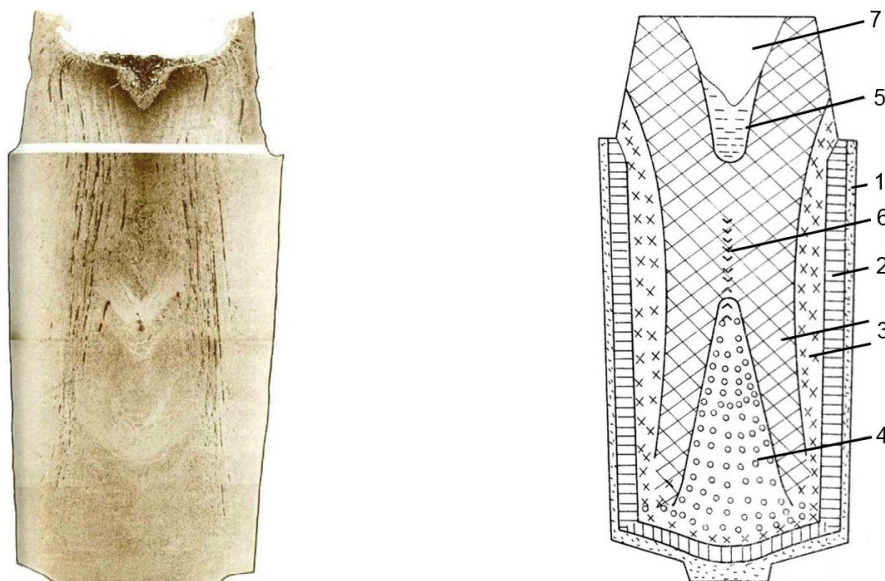
3.6 Tuhnutí oceli

Tuhnutí je difúzní fázová přeměna taveniny na krystalickou strukturu za vzniku zárodku a jeho postupného šíření ve formě dendritů napříč taveninou s následným vznikem zrn až do úplného spotřebování taveniny.

Proces tuhnutí obsahuje krystalizaci tekuté fáze, segregaci nečistot legujících prvků, uvolňování plynů rozpuštěných v tavenině, smršťené dutiny a pórovitost. Následkem tuhnutí vzniká v ingotu vždy určitá nestejnorodost, jinak řečeno nehomogenita, jak fyzikální, tak i chemická:

- hrubozrnná a nepříznivě orientovaná makrostruktura (pásmo sloupkovitých krystalů),
- chemická a strukturní nehomogenita (vodorovná vzdálenost mezi křivkou likvidu a solidu, legování, lokální porušení strukturní stability),
- zeslabení hranic zrn,
- vnitřní pnutí (smršťování, fázové změny),
- licí vady (hloubka uložení podpovrchových bublin u neuklidněných ocelí) [28].

Správným místem pro vznik zárodku může být vměstek nebo stěna kokily a nazýváme jej vynucený zárodek. Pokud je zárodkem nerozpuštěný zbytek krystalu příslušného kovu, mluvíme o vynuceném zbytkovém zárodku. Druhým typem vynuceného zárodku je cizorodý zárodek a v takovém případě se jedná o vměstky obsažené v tavenině. Z podobnosti krystalických mřížek zárodku a kovu vychází parametry následné krystalizace [23]. Na řezu ingotu (obr. 3.5a, 3.5b) lze pozorovat různé strukturní znaky.



Obr. 3.5: *a – Makrostruktura podélného řezu ingotu [28]; b – Schéma struktury ingotu [28]*

1. Licí kůra se skládá z velmi tenké vrstvy neuspořádaných dendritů (obr. 3.5b).
2. Tato oblast, označována jako pásmo sloupcovitých dendritů, obsahuje výrazně protažené dendrity. Jejich protažení je ve směru největšího tepelného toku tj. kolmo na stěnu ingotu a je zde méně vměstků a segregací vzhledem k průměrnému zastoupení v ingotu.
3. Krystaly v této oblasti nemají žádnou převládající orientaci, struktura je tvořena hrubými polyedrickými zrny. Podle typu segregace, respektive podle jejího tvaru, nazýváme tuto oblast segregace typu „A“ nebo „V“. Úskalím této oblasti je však častý výskyt vycezenin, které negativně ovlivňují mechanické vlastnosti oceli, zejména pak tažnost, kontrakci a vrubovou houževnatost a jejich náchylnost ke vzniku vložek a prasklin.
4. Ve spodní části bývá oblast globulitických zrn, která jsou stržena tepelnými proudy a vlastní vahou do tvaru pyramidy. Krystaly v tomto pásmu rostou zcela náhodně a směrem k hlavě se obohacují uhlíkem a vměstky [28].
5. Pod hlavou ingotu se nachází primární staženina s minimální segregací.
6. Tato oblast je charakteristická pro svou nejnížší homogenitu v celém ingotu. Je bohatá na malé i velké dutiny.
7. Hlava je nejsvrchnější část ingotu a do této oblasti spadá i pod hlavou se vyskytující staženina neboli lunkr.

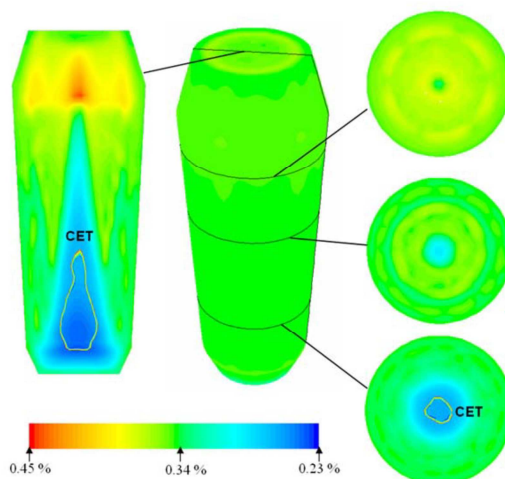
3.6.1 Segregace

Dalším strukturním znakem utuhlých odlitků a ingotů mohou být segregace. Mikroskopická segregace vykazuje rozdílné chemické složení v rámci sekundárních ramen dendritu a makroskopická segregace se vyznačuje odlišným chemickým složením v jednotlivých pásech vzniklých v podélné ose ingotu. Velké rozdíly ve složení mohou vzniknout napříč dendrity v důsledku jader a tvorby nerovnovážných fází v posledních kapkách tuhnoucí taveniny. Délka kašovitě zóny je úměrná rozsahu zóny s nerovnovážným tuhnutím a je obvykle větší než rozsah zóny s rovnovážným tuhnutím. Existují čtyři význačné faktory, které mohou vést k makrosegregacím v ingotech:

- smrštění v důsledku tuhnutí a tepelné kontrakce,
- rozdíl hustot v mezidendritických kapalinách,
- rozdíl hustot mezi pevnou látkou a kapalinou,
- konvekční proudy způsobené teplotou indukovanými rozdílnými hustotami v kapalině.

Makrosegregace může být způsobena hmotnostním tokem, zapříčiněným výše zmíněnými faktory, přes velké vzdálenosti během tuhnutí. Mezidendritické proudění kapaliny může být také vyvoláno gravitačními účinky. Z obecného hlediska je segregace nežádoucí, kvůli svým výrazně škodlivým účinkům na mechanické vlastnosti. Účinky mikrosegregace lze snížit následným homogenizačním tepelným zpracováním, avšak difúze v tuhé látce je příliš pomalá, aby bylo možné makrosegregaci odstranit [16].

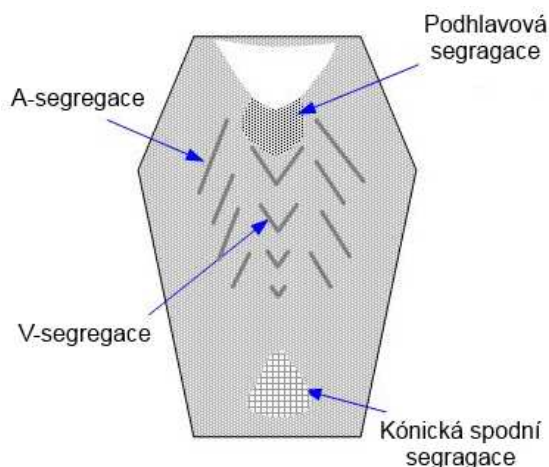
Z praxe známe, že rozsáhlost segregace může být ovlivněna velikostí ingotu a rychlostí tuhnutí. Segregace je však tím výraznější, čím mají nově vzniklé sloučeniny železa a přidaných prvků nižší teplotu tání. Nejvýraznější oblast segregace lze najít v podhlavové oblasti ingotu, která se při kování odstraňuje. Směrem k dolní části ingotu segregace slábnou od středu podél hranice CET, což je oblast výskytu rovnoosých dendritů (obr. 3.6).



Obr. 3.6: Matematický odhad koncentrace uhlíku (hm. %) v ingotu. Modrá je oblast záporné segregace, červená je oblast kladné segregace. CET je hranice oblasti výskytu rovnoosých dendritů [28]

3.6.2 Segregace KVZ při tuhnutí

Experimentálními výzkumy bylo dokázáno, že přidavek KVZ zlepšuje vlastnosti oceli. Tento jev je však spojen s výskytem hrubých shluků oxidů a sulfidů po utuhnutí taveniny. Oxidické a sulfidické shluky se nazývají podle tvaru, který připomínají. Oblast „A“ a oblast „V“ je bohatá na výskyt sulfidů, na rozdíl od oxidů, které se formují ve spodní části ingotu do tvaru pyramidy nebo kužele (obr. 3.7). Výskyt těchto vměstků závisí převážně na tom, zda se objevily až při bodu tuhnutí nebo už byly v tavenině přítomny předtím [20].



Obr. 3.7: Schématické znázornění makrosegregací v ingotu [21]

Při výrobě konvenčních ocelí se nejdříve tvoří oxidy, následně pak sulfidy. Tvorba a konečné umístění ve struktuře daného ingotu těchto vměstků závisí na tepelném toku, hustotě vměstků, povrchové energii a nukleační schopnosti krystalů. Obecně lze říct, že oxidické vměstky jsou v kokile velmi pohyblivé [20].

3.6.3 Smrštění

Dalším případem nestejnorodosti je smrštění kovu při tuhnutí, což má značné důsledky pro konečnou strukturu ingotu. Při tuhnutí slitiny, která vykazuje nízký rozsah tuhnutí, lze předpokládat úzkou i kašovitou oblast. Následné rozšiřování vnějšího pláště ingotu kontinuálně snižuje úroveň taveniny a výsledný utuhlý ingot obsahuje hlubokou centrální dutinu nebo válcovitý tvar.

Naopak je tomu při tuhnutí slitin s velkým rozsahem tuhnutí, kde může kašovitá oblast zabírat celý ingot a zcela zde chybí centrální válcovitý útvar. Hladina taveniny postupně klesá přes šířku ingotu a kompenzuje smršťování dendritů. Jakmile však dojde k uzavření mezidendritického kanálu, dojde také k potlačení toku taveniny a následnému utuhnutí. To způsobí, že nedojde k vyplnění malých dutin a pórů.

3.7 Cer jako rafinátor zrna

Cer je velmi silný oxidotvorný a sulfidotvorný prvek, což napovídá, že bude ochotně reagovat s dostupným kyslíkem a sírou, je-li přidán do tekutého kovu. Rovněž tvoří vměstky, které jsou prospěšné pro rafinaci licí mikrostruktury tím, že se stávají nukleačními místy pro heterogenní nukleaci. Aby byl vměstek vhodným nukleačním místem, musí být schopen se tvořit při nízkém přechlazení a mít nízký podíl atomů nevhodících se do tuhajícího kovu. Podíl nevhodících se atomů je vysvětlen v rovnici (11) [17]:

$$\delta_{(hkl)n}^{(hkl)s} = \sum_{i=1}^3 \frac{1}{3} \cdot \left[\frac{|(d_{uvw_s}^i \cos \gamma) - d_{uvw_s}^i|}{d_{uvw_s}^i} \right] \quad (11)$$

kde $(hkl)_s$ je základní rovina matrice, $[uvw]_s$ je základní směr u $(hkl)_s$, $(hkl)_n$ je základní rovina v nukleující pevné látce, $[uvw]_n$ je základní směr u $(hkl)_n$, $d_{[uvw]_s}$ je meziatomová vzdálenost u $[uvw]_s$, $d_{[uvw]_n}$ je meziatomová vzdálenost u $[uvw]_n$, γ je úhel mezi $[uvw]_s$ a $[uvw]_n$.

Použití ceru jako rafinátoru zrna bylo již mnohokrát experimentálně dokázáno. Často se užívá Elkem Grain Refiner (EGR), což je slitina složená z Ce, Si, Cr a C. Účinek ceru v nízkoalegovaných ocelích byl prokázán zmenšením ramen sekundárních dendritů a zvětšením podílu plochy rovnoosých krystalů [7]. U austenitických manganových ocelí byla zvýšena jejich vrubová houževnatost vycházející ze značně redukované zóny sloupcovitých krystalů [29, 30, 31]. U korozivzdorných ocelí (feritické, austenitické a duplexní) sice bylo dosaženo rafinace mikrostruktury, avšak tento efekt nebyl přenesen na výsledné mechanické vlastnosti oceli [32, 33].

Během velkopřemyslové výroby se však objevovaly problémy s velkými shluky oxidů ceru, které způsobovaly porušení a selhání komponent.

3.8 Vměstky v oceli

Obecně se v oceli vyskytují dva druhy nekovových vměstků; prvním z nich jsou bezděčně zachycené vměstky a druhým typem jsou vměstky oddělené od kovu v důsledku změny teploty nebo změny chemického složení. Prvně zmíněné se obvykle oddělí z taveniny před odléváním jako struska. Ostatní vměstky se vytvoří během reakcí v tavenině nebo se vysráží v průběhu snížení rozpustnosti během ochlazování. Mezi nekovové vměstky, které lze přidat v rámci výroby oceli a její optimalizace do taveniny, patří oxidy, sulfidy, nitridy a karbidy. Takovéto vměstky, často označovány jako dispersoidy, mohou mít velmi silný vliv na výslednou velikost zrna. Cílem rafinace je snížit množství těchto prvků, nelze však dosáhnout úplného vymizení vměstků. Tyto vměstky mohou být škodlivé pro vlastnosti oceli.

Nekovové vměstky v oceli mohou ovlivnit vývoj mikrostruktury několika různými způsoby:

1. Mohou se chovat jako zastupující nukleační hybná síla pro tuhnoucí ocel působící v podobě zlepšení utuhnuté struktury. Tyto vměstky musí mít nízkou rovinnou uspořádanost mřížky vzhledem k zárodku, aby jeho plochy mohly umožnit potenciální nukleaci během tuhnutí.
2. Mohou se přichytit k hranicím zrn, čímž zbrzdí růst austenitického zrna. K optimálnímu fungování by vměstky neměly být větší než 100 nm a zároveň být jemně rozptýlené.

3. Mohou podporovat nukleaci intragranulárního acikulárního feritu v průběhu austenitické transformace na ferit.

Výzkum nízkolegované oceli objasnil, že množství vměstků slabě zvyšuje mez pevnosti, avšak má minimální či žádný účinek na mez pevnosti v tahu. Vrubová houževnatost a únavové vlastnosti oceli se snižují s počtem vměstků a bylo ustanoveno, že důležitější je typ vměstku, než jejich počet [34]. V poslední době je kladen důraz na řízení a optimalizaci procesu, kdy úspěšné rafinaci zrna předchází vyhnutí se velkým shlukům a vměstkům.

Pro odstranění nežádoucích vměstků ze struktury existuje několik metod. Nejčastěji se využívá usazování, flotace, filtrace a míchání. V indukční peci a pánvi bez možnosti probublávání je usazování jedinou dostupnou metodou. Vměstky jsou většinou lehčí než kov, tudíž jsou vměstky odstraněny za přispění gravitace. Lehké vměstky budou vyplouvat až do strusky a těžší vměstky se usadí na dně. Hnací silou pro usazování je rozdíl hustoty mezi vměstkem a tekutým kovem, vyjádřený rovnicí (12):

$$F_g = \Delta \rho g V \quad (12)$$

kde F_g je gravitační síla, g je gravitační zrychlení, $\Delta \rho$ je rozdíl hustot a V je objem vměstku.

Účinnost usazování je určena relativní rychlostí vměstku vzhledem ke kapalině, což může být vyjádřeno rovnicí (13)

$$u_r^2 = \Delta \rho g V / (\phi \rho A_p) \quad (13)$$

kde u_r je relativní rychlost, Φ je empirický třecí faktor a A_p je plocha průřezu napříč ke směru proudění.

Pro kouli je třecí faktor $12/Re$. Vměstky jsou obvykle tak malé, že $Re < 2$, což dává pro kulovité částice následující rovnici, známou jako Stokesův zákon:

$$u_r = \frac{2}{9} \Delta \rho g r^2 / (\rho \nu) \quad (14)$$

kde r je poloměr částice a ν je kinematická hustota kapaliny.

Rovnice má využití u vměstků až do velikosti poloměru 50 μm , což zahrnuje většinu vměstků.

Důležitou fází procesu je míchání vměstků v tavenině. Doba výdrže je nezbytná pro umožnění usazování vměstků v tavenině. Na druhou stranu příliš dlouhá doba výdrže může způsobit růst vměstků ceru, a to je potenciálně nebezpečné pro mechanické vlastnosti. U experimentu v malém měřítku bylo zjištěno, že doba výdrže 5 minut vytváří největší množství vměstků a delší doba způsobí, že velikost vměstků poroste [7].

Nejvíce používanými vměstky při výrobě oceli jsou oxidy, nitridy a sulfidy titanu a ceru. Pouze některé z těchto sloučenin mají nízkou rovinnou neuspořádanost mřížky vzhledem k feritu a mohou podpořit zjemnění zrna během tuhnutí feritické oceli. Brždění růstu austenitického zrna díky jemnému rozptýlení je však realizováno Zenerovým přichycením². Cer po přidání do oceli tvoří oxidy a sulfidy používající se ke zjemnění odlévané struktury, která tuhne na způsob feritu. Nejvíce pravděpodobná příčina je nízká rovinná uspořádanost mřížky mezi feritem a sloučeninami ceru. Sulfidy ceru zlepšují formování acikulárního feritu na rozdíl od oxidů ceru, které brzdí růst austenitického zrna v případě jejich dostatečného rozptýlení [4].

Pro určení vhodného vměstku k vylepšení dané mikrostruktury je nezbytné kontrolovat rovnováhu mezi dezoxidací/desulfurikací a kyslíkem, sírou a dusíkem také z důvodu velikosti samotného vměstku. Z tohoto důvodu jsou vyvíjeny nejrůznější skupiny slitin se zjemněným zrnem.

U skupiny vměstků první generace je velikost vměstků za účelem zjemnění zrna v průměru 1 μm . Tato velikost je dána jednak částicí o velikosti submikrónu, která naznačuje, že vměstek začal ztrácet svojí účinnost, protože zakřivené rozhraní zvýšilo sdruženou energetickou bariéru proti nukleaci. A jednak, pokud je velikost vměstku značně větší než 1 μm , může se vměstek stát škodlivý pro pevnost oceli [4].

V minulém století byla vyvinuta slitina železa obsahující cer, která byla přidávána v podobě drátu při posledním kroku výroby, což snižovalo čas pro hrubnutí oceli. Výhodou

² Zenerovo přichycení – vliv rozptýlenosti jemných částic na pohyb malouhlových a velkouhlových hranic zrn v polykrystalickém materiálu.

této metody oproti přidání čistého kovu ceru, je vyšší poddajnost ceru a nulová oxidace jako takové slitiny na vzduchu [35].

3.9 Vybrané neželezné prvky a jejich vliv na strukturu oceli

Mangan

Mangan patří mezi austenitotvorné prvky. Z binárního diagramu Fe-Mn lze definovat, že ve slitinách s obsahem vyšším než 35 hm. % manganu zůstává austenit zachován i při pokojové teplotě. Ve slitinách Fe-Mn-C je část manganu rozpuštěna v základní kovové matici (tj. ve feritu nebo austenitu), část tvoří podvojný karbid $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$. Mangan se vyznačuje malou difúzní rychlostí. Mangan rozpuštěný ve feritu zvyšuje jeho pevnostní vlastnosti a snižuje tažnost. V rovnovážném diagramu železo-cementit posouvá bod E doprava, tj. zvyšuje rozpustnost uhlíku v austenitu. Posouvá i bod S doleva což způsobuje, že nízkolegované oceli s nižším obsahem uhlíku než nelegované oceli, mají čistě perlitickou strukturu. Zjemňování perlitu zvyšuje pevnost. Se zvyšujícím se obsahem manganu se zpomaluje transformace austenitu v perlitické i bainitické oblasti. Křivky TTT resp. křivky ARA se posouvají doprava, čímž se zvyšuje prokalitelnost. Manganové oceli jsou citlivé na zhrubnutí zrna, je tedy nutné při tepelném zpracování dodržovat austenitizační teplotu. Mangan je často využíván díky dostupnosti a nízké ceně k legování konstrukčních ocelí (až do 2 hm. % Mn) v kombinaci s jinými prvky. Nevýhodami manganu jsou sklony k odměšování a nízké difúzní rychlosti.

Chrom

Chrom je feritotvorný prvek. Při vysokém obsahu chromu se v binárním diagramu Fe-Cr objevuje intermediární fáze σ s proměnlivým složením a s tvrdostí 1000 HV, která je stálá v oblasti teplot $460^\circ\text{C} - 815^\circ\text{C}$ tj. teplota tání. Předpoklad křehkosti vysokolegovaných chromových ocelí vyvolává koexistence fází α , α' , které vznikají při ochlazování na teplotě 460°C . Rozmezí homogenní oblasti fáze σ a heterogenních oblastí závisí na obsahu dalších prvků. Při ohřevu vysokolegovaných chromových ocelí dochází ke křehkosti při 475°C , což zapříčiňuje teplotní změny ve feritu. Při dalším ohřevu nad teploty $550^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ a rychlým ochlazením dochází k navrácení plastických vlastností. V ternárních slitinách Fe-Cr-C se část chromu rozpustí v základní kovové matici, část tvoří karbidy s uhlíkem. S nízkým obsahem chromu se tvoří směsný karbid $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$, označovaný jako K_C či M_3C . Se vzrůstajícím obsahem chromu se objevují nejtvrďší

karbidy $(\text{Fe, Cr})_7\text{C}_3$, označované též karbid K_2 , a dále pak karbidy $(\text{Fe, Cr})_{23}\text{C}_6$ (K_1). Účinků chromu lze využít pro vyšší prokalitelnost, avšak musí zde být rozpuštěny veškeré karbidy při austenitizaci. V opačném případě tvoří karbidy krystalizační zárodky a prokalitelnost naopak snižují. S tímto jevem je nutné počítat při stanovení kalicí teploty, protože karbidy chromu se rozpouští až při vyšších teplotách. Pro použití chromu v nerezových ocelích se zaručením schopnosti pasivace povrchu při styku s oxidačním prostředím musí být v tuhém roztoku rozpuštěno minimálně 11,7 hm. % chromu. Z důvodu vázání uhlíku na karbid $(\text{Fe, Cr})_{23}\text{C}_6$ musí být v ocelích s nižším obsahem uhlíku obsah chromu mezi 12 – 14 hm. %. Při vyšším obsahu uhlíku až 14 – 16 hm. %.

Křemík

Křemík je silně feritotvorný prvek. Rozpustnost křemíku v Fe_α je vysoká. V ternární soustavě Fe-C-Si zužuje křemík oblast fáze γ a posouvá eutektoidní bod doleva a k vyšším teplotám. Křemík v ocelích netvoří karbidy, ale úplně se rozpouští ve feritu za zvýšení jeho pevnosti. Na prokalitelnost působí slaběji než chrom a mangan. Křemík je považován za legující přísadu až při obsahu nad 0,5 hm. %, do té doby je to dezoxidační přísada.

Nikl

Nikl patří mezi austenitotvorné prvky. Maximální rozpustnost niklu v Fe_α je $6,1 \pm 0,5$ hm. % při 475 °C, kdežto při vyšších i nižších teplotách se rozpustnost snižuje; při teplotě 300 °C se v austenitu rozpustí přibližně 54,6 hm. %. Z binárního diagramu je patrné, že nikl posouvá eutektoidní bod doleva a k nižším teplotám, a také zpomaluje fázovou transformaci $\gamma \rightarrow \alpha$. Tohoto účinku se využívá při tepelném zpracování (např. žíhání na měkko), při kterém zvyšuje prokalitelnost. Ne však tak výrazně, jako mangan či chrom. Během normalizačního žíhání zjemňuje perlit. U ocelí s přídavkem niklu dochází k výraznému odmíšení, které se dá částečně odstranit výdrží na vysoké teplotě. Zvýšení pevnosti je u niklu vyšší než u chromu, ale nižší než u manganu a křemíku. Z důvodu vysoké ceny je proto nikl pro zpevnění využíván méně často; primárně v ocelích s vysokou houževnatostí za nízkých teplot.

Molybden

Molybden je ze skupiny feritotvorných prvků. Jeho přísada částečně tvoří karbidy a částečně zvyšuje tvrdost feritu. Molybden je také karbidotvorným prvkem; s nízkým obsahem molybdenu se tvoří podvojný cementit $(\text{Fe, Mo})_3\text{C}$ obsahující až 4 hm. %.

Molybden prodlužuje dobu, po kterou je stabilní při vyšších teplotách, snižuje teplotu MS a MF, a po zakalení zvyšuje stabilitu martenzitu, tj. posouvá jeho rozpad k vyšším popouštěcím teplotám.

Wolfram

Wolfram je feritotvorný prvek a zároveň karbidotvorný prvek. S vysokým obsahem wolframu se tvoří karbidy wolframu, kdežto v nízkolegovaných ocelích je rozpuštěn v cementitu. Z ternárního diagramu Fe-C-W lze pozorovat, že wolfram posouvá eutektoidní bod doleva. Rozpuštěný wolfram v austenitu zvyšuje austenitizační teplotu a tím ovlivňuje prokalitelnost. Wolfram také zvyšuje pevnost u nízkolegovaných ocelí tím, že zpevňuje lamely perlitu. Největší využití wolframu jako legujícího prvku je u žárupevných ocelí.

Vanad

Vanad patří mezi silně feritotvorné prvky a tvoří s uhlíkem jediný a zároveň velmi stabilní karbid VC o různém složení, který bývá označován V_4C_3 nebo $VC_{0,89}$. Karbidy vanadu mají vysokou tvrdost, pohybující se okolo 2500 HV. Při nízkém obsahu vanadu vznikají globulární karbidy, které brzdí růst austenitického zrna. Vliv vanadu na mechanické vlastnosti oceli závisí z velké části na kalící teplotě. Přídavek vanadu se obvykle využívá s dalšími legujícími prvky.

Bor

Bor je v ocelích částečně rozpuštěn v matici a částečně může být vyloučen jako precipitát na hranicích sekundárních austenitických zrn. Rozpustnost v austenitu dosahuje až 0,021 hm. % boru, ve feritu přibližně jen 0,001 hm. %. Bor přednostně ulpívá na hranicích zrn, kde zpomaluje difúzi atomů uhlíku a potlačuje vznik proeutektoidního feritu. V závislosti na obsahu uhlíku bor velmi významně ovlivňuje prokalitelnost a to až 100krát v porovnání s ostatními prvky (Ni, Cr, Mn, Mo). Tento jev lze pozorovat jen v ocelích s nízkým obsahem uhlíku.

Niob

Niob tvoří s uhlíkem karbid NbC. Společně s dusíkem se tvoří karbonitrid $Nb_x(N, C)_y$. Rozpustnost karbonitridů v austenitu závisí na obsahu niobu, uhlíku i dusíku. Niob zvyšuje mez kluzu po precipitačním vytvrzování (500 °C – 600 °C). Po tepelném

zpracování je vázán do karbonitridu, zbytek zůstává rozpuštěn ve feritu a slabě vylepšuje pevnost.

Titan

Titan tvoří v ocelích stabilní karbid, nitrid nebo karbonitrid. Ocel vytvrzuje v důsledku tvorby precipitátů podobně jako niob. Při obsahu 0,02 hm. % titanu se tvoří především nitrid, který zjemňuje zrna. Jeho vytvrzovací účinek je však slabý [36, 37].

V **příloze 3** jsou zobrazeny fázové diagramy jednotlivých výše zmíněných prvků se železem [38].

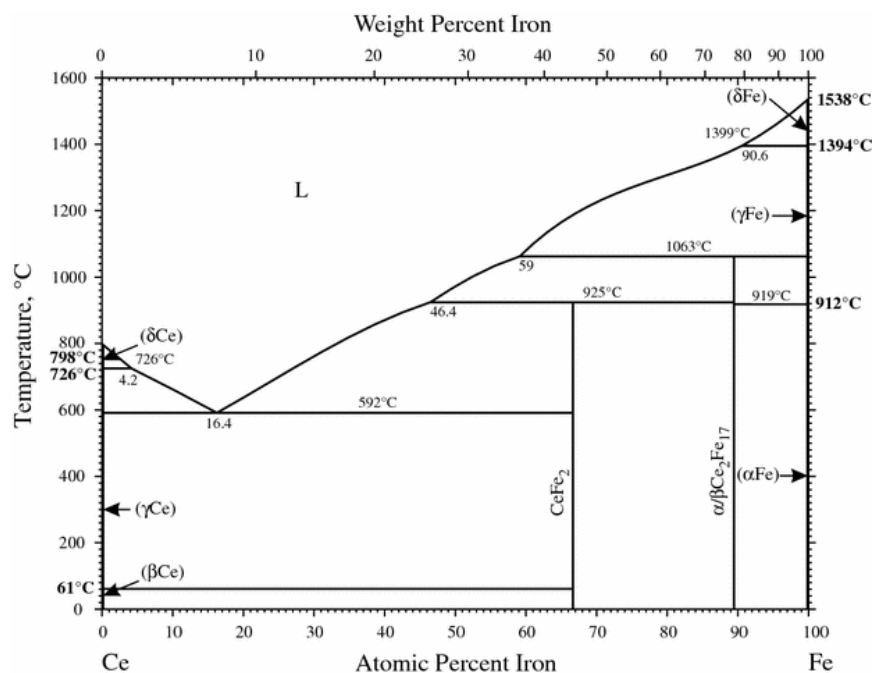
4 Fázové diagramy Fe-KVZ

U většiny fázových diagramů KVZ se železem se objevují fázové přeměny při vysokých teplotách. Se zvyšujícím se obsahem přídatku (at. %) KVZ se zvyšuje také teplota tání, entropie a eutektická teplota. U většiny binárních systémů je v eutektiku na straně bohatší o KVZ přítomna fáze Fe_2R . Celkově se v binárních systémech železa a KVZ tvoří čtyři stabilní sloučeniny [38]. Níže jsou tyto sloučeniny vypsány s konkrétními příklady:

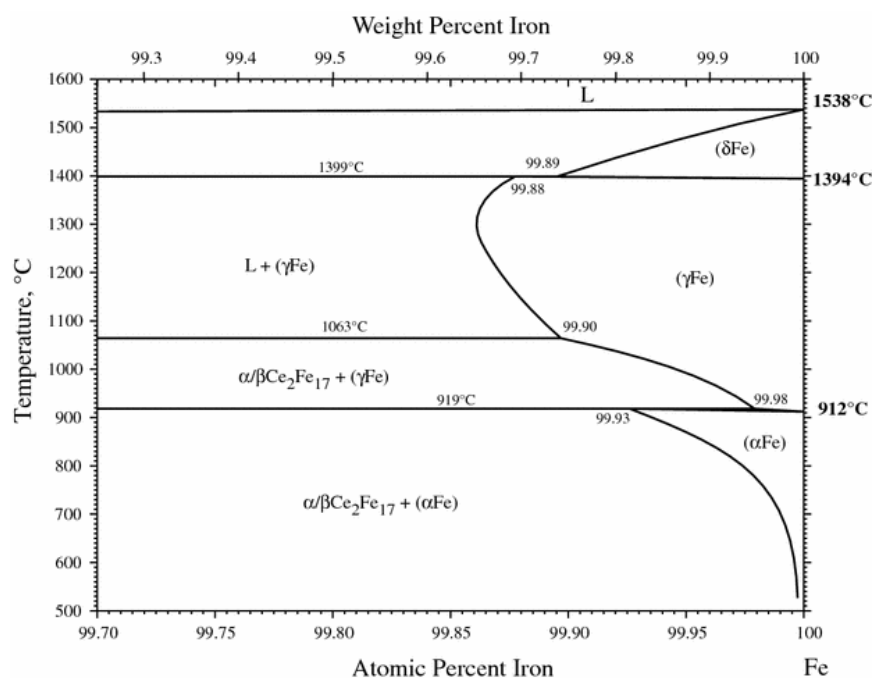
- $\text{Fe}_{17}\text{R}_2 - (\text{Th}_2\text{Zn}_{17}, \text{Th}_2\text{Ni}_{17})$
- $\text{Fe}_{23}\text{R}_6 - (\text{Th}_6\text{Mn}_{23})$
- $\text{Fe}_3\text{R} - (\text{PuNi}_3)$
- $\text{Fe}_2\text{R} - (\text{MgCu}_2) - \text{Lavesova fáze.}$

Se zmenšujícím se poloměrem KVZ přítomného v binárním diagramu roste počet fází, které v něm vznikají. Lehčí KVZ (Sc, La, Ce, Pr, Nd, i Pm) vytvářejí se železem pouze dvě fáze. Sm, Eu a Gd vytvářejí tři fáze a těžké KVZ (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y) [39] tvoří fáze čtyři. V systémech Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Tm a Lu se železem projevují Lavesovy fáze magnetické uspořádání. V některých zdrojích bývá ve výše uvedeném výčtu vznikajících fází i fáze Fe_5R . Tato může vycházet z předpokladu, že železo netvoří s KVZ sloučeninu typu CaCu_3 jako se tomu děje u Co nebo Ni. Nicméně sloučeniny s obsahem 11 % KVZ mohou vykazovat dvě odlišné struktury – hexagonální ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$) a romboedrickou tzv. klencovou ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$).

Na obr. 4.1 a 4.2 je zobrazen binární fázový diagram Ce-Fe. Při postupném ochlazování taveniny se v binárním diagramu Ce-Fe objevuje fáze $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$, což je fáze strukturního typu MgCu_2 , ve dvou modifikacích mřížky – hexagonální a romboedrické neboli klencové. Bod tavení ceru je při teplotě 795 °C. Při stejné teplotě se z taveniny pomalu vytváří fáze δ , která posléze přechází do fáze γ . Teplota transformace $\delta \rightarrow \gamma$ je 726 °C. Při teplotě 592 °C dochází k eutektické reakci [38].

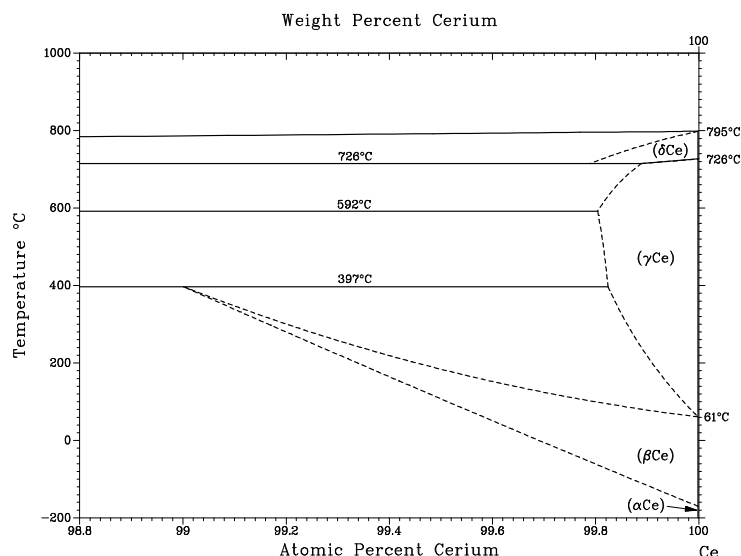


Obr. 4.1: Binární fázový diagram Ce-Fe [38]



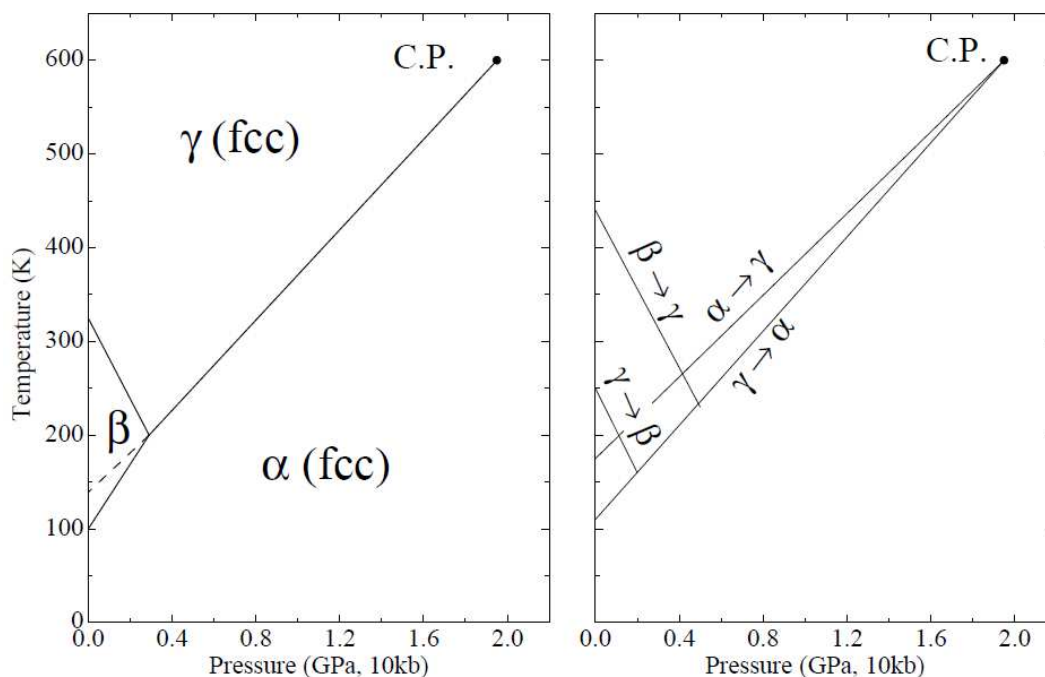
Obr. 4.2: Binární fázový diagram Ce-Fe rozšířený o oblast bohatou na železo [38]

V binární soustavě Fe-Ce je k dispozici pouze část blízka čistému ceru. Jak je vidět na obr. 4.3, v pevné fázi je rozpustnost železa v ceru δ (δ_{Ce}) až 0,5 hm. %, v ceru γ (γ_{Ce}) také až 0,5 hm. %, v ceru β (β_{Ce}) až 2,5 hm. % a v ceru α (α_{Ce}) nulová [38, 40].



Obr. 4.3: Rozpustnost železa v ceru.

Na obrázku 4.4 je zobrazena část fázového diagramu Ce-Fe za nízkého tlaku. Fáze α_{Ce} a γ_{Ce} mají stejnou krystalografickou strukturu fcc (face centered cubic), avšak α_{Ce} fáze je objemově o 14 – 17 % menší. Fázové rozhraní α_{Ce} fáze na γ_{Ce} fázi končí v kritickém bodě, kde se dvě fcc fáze dají rozeznat. Za nízkého tlaku leží fáze β_{Ce} mezi α_{Ce} fází a γ_{Ce} fází a má odlišnou krystalovou strukturu – dvojité hexagonální mřížka uspořádaná na krátkou vzdálenost. Fázové rozhraní α_{Ce} fáze a γ_{Ce} fáze je zde zobrazeno jako stoupající linie se zvyšujícím se tlakem a teplotou. Tato linie nemá negativní sklon, protože při konstantním tlaku a rostoucí teplotě by se měla zvětšovat i entropie a to se může dít pouze za zvyšujícího se objemu. Za velmi vysokého tlaku se ve fázovém diagramu může vyskytovat ještě fáze α'_{Ce} .



Obr. 4.4a: Část fázového diagramu ceru za sníženého tlaku [40]

Obr. 4.4b: Nerovnovázný fázový diagram ceru. Viditelná je hystereze přecházející z jedné fáze do druhé [40]

Také γ_{Ce} fáze se vyskytuje se strukturou fcc při teplotě vyšší, než je pokojová teplota. Zatímco α_{Ce} fáze existuje ve stejné struktuře při teplotě podstatně nižší, tj. $-193\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nízkém tlaku. Fáze β_{Ce} vzniká z fáze γ_{Ce} při teplotě pod $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ (obr. 4.4a). Obr. 4.4b ilustruje měnící se hysterezi v nerovnovázném fázovém diagramu ceru. Fáze vznikající ve fázovém diagramu Ce-Fe, včetně jejich krystalové struktury, mřížových parametrů a dalších jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1: Parametry pěti fází ceru

Fáze	Krystalová struktura	Mřížové parametry			Podmínky		Atomový poloměr	Objem kovu
		a	b	c	Teplota	Tlak		
		[Å]	[Å]	[Å]	[K]	[GPa]		
α'	C-centered orthorhombic	3,049	5,998	5,215	298	5,8	1,615	23,84
α	fcc	4,824	-	-	298	0,81	1,706	28,06
β	dhcp	3,681	11,857	-	298	0	1,8321	34,784
γ	fcc	5,1610	-	-	298	0	1,8245	34,367
δ	bcc	4,11	-	-	1041	0	1,83	34,7

Z fázového diagramu se může jevit, že v něm nejsou přítomny žádné rozdíly v uspořádání krystalografických struktur. Mimo jiné jsou tyto rozdíly potřebné pro

dosažení kritického bodu. Aby mohlo dojít ke změně jedné fáze ve druhou za současné aplikace tlaku a zvyšování teploty, nesmí dojít ke změně uspořádání. Změna uspořádání však nemůže probíhat plynule, což vyžaduje fázovou přeměnu.

V literatuře [40] je uvedeno, že kritický bod ceru je v podstatě kritický bod probíhající fázové přeměny, a je tedy označen jako „trojkritický bod“. Pro tento závěr je určující ojedinělé chování některých vlastností – tepelné roztažnosti a stlačitelnosti vyskytující se pouze ve fázi α_{Ce} . První fázová přeměna mezi dvěma fázemi, které mají rozdílnou symetrii, pokračuje až za trojkritický bod už jako druhá fázová přeměna. V těsné blízkosti trojkritického bodu se hodnoty stlačitelnosti a tepelné roztažnosti odchylují, avšak pouze u fáze s nižší symetrií. Fáze α_{Ce} by měla mít zjevně nižší symetrii než fáze γ_{Ce} . Fázová přeměna z fcc na zkroucenou fcc mřížku probíhá jak v lanthanu, tak v praseodymu, což jsou sousedící prvky ceru v periodické tabulce prvků.

Termodynamické vlastnosti zředěných roztoků ceru v železe značí, že fáze Fe_2Ce se chová feromagneticky při teplotě $-43\text{ }^{\circ}C$. Změna z antiferomagnetické fáze beta ($Fe_{17}Ce_2$) na feromagnetickou fázi probíhá poblíž teploty $-203\text{ }^{\circ}C$. Okolo teploty $-3\text{ }^{\circ}C$ probíhá přeměna z antiferomagnetické fáze na paramagnetickou fázi [38].

5 Charakteristika struktury vyráběné oceli

Jedná se o nízkolegovanou ušlechtilou chrom-molybdenovou ocel 42CrMo4 určenou k zušlechťování a povrchovému kalení. Ocel bývá v literatuře uvedena pod označením 1.7225 podle DIN nebo 15 142 podle ČSN.

Ocel 42CrMo4 legována chromem a molybdenem může být dodána v zušlechtěném stavu s maximální pevností nad 1000 MPa při zachování dostatečné houževnatosti (viz tabulka 5.1) a tvrdosti (33 HRC) [41, 42].

Tabulka 5.1: *Mechanické vlastnosti oceli 42CrMo4*

Průměr [mm]	Re [MPa]	Rm [MPa]	KV [min. J]
$d \leq 16$	900	1100 – 1300	-
$16 < d \leq 40$	750	1000 – 1200	35
$40 < d \leq 100$	650	900 – 1100	35
$100 < d \leq 160$	550	800 – 950	35
$160 < d \leq 250$	500	750 – 900	35

Ocel není náchylná na popouštěcí křehkost. Je velmi dobře tvářitelná za tepla a vhodná ke kalení, které probíhá při teplotě 820°C – 860°C. Z důvodu náchylnosti ke vzniku kalících trhlin v místech povrchových vad a v místech s vrubovými účinky, se jako kalící prostředí používá olej či voda. V kaleném stavu při tvrdosti 61 HRC odolává ocel opotřebení. K obrábění se používá tepelného zpracování – žíhání na měkko při teplotě 680°C – 720°C s dosažením tvrdosti 241 HB [42]. Alternativa této oceli s maximálním přídavkem síry do 0,04 hm. % 42CrMoS4 vykazuje zlepšenou obrobitelnost. V tabulce 5.2 jsou uvedeny hm. % jednotlivých prvků vyskytujících se v oceli 42CrMo4 v porovnání s ekvivalentní ocelí 15142.

5.1 Použití oceli

Ocel 42CrMo4 se nejvíce používá pro velmi namáhané strojní součásti v automobilovém a dopravním průmyslu, u kterých je vyžadována vysoká pevnost a zároveň vysoká houževnatost. Nejvíce se ocel používá pro výrobu hřídelí, tj., klikové hřídele, převodové hřídele, dále převodová soukolí, klouby řízení a ozubená kola. Z oceli se vyrábí rovněž i spojovací součásti jako je např. ojnice a spojovací tyče. Po zakalení a následném zpracování zpevněním povrchové vrstvy lze tuto ocel použít i pro strojní průmysl. [43, 44].

5.2 Složení oceli v experimentální tavbě

V tabulce 5.2 níže je možné porovnat normované složení ocelí 42CrMo4 respektive 15142 se složením zkoumané oceli po odlití.

Tabulka 5.2: Chemické složení oceli 42CrMo4 (15142 ČSN, 1.7225 DIN)

Chemické složení oceli 42CrMo4 podle normy v hm. %	C	Si	Mn	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni max.
	0,38 – 0,45	Max. 0,40	0,6 – 0,9	0,025	0,035	0,9 – 1,2	0,15 – 0,3	0,5
Chemické složení oceli 15142 podle normy v hm. %	C	Si	Mn	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni max.
	0,38 – 0,45	0,17 – 0,37	0,5 – 0,8	0,035	0,035	0,9 – 1,2	0,15 – 0,3	-
Chemické složení zkoumané oceli v hm. %	C	Si	Mn	P max.	S max.	Cr	Mo	Ni max.
	0,5	0,3	0,7	-	-	1,0	0,2	0,04

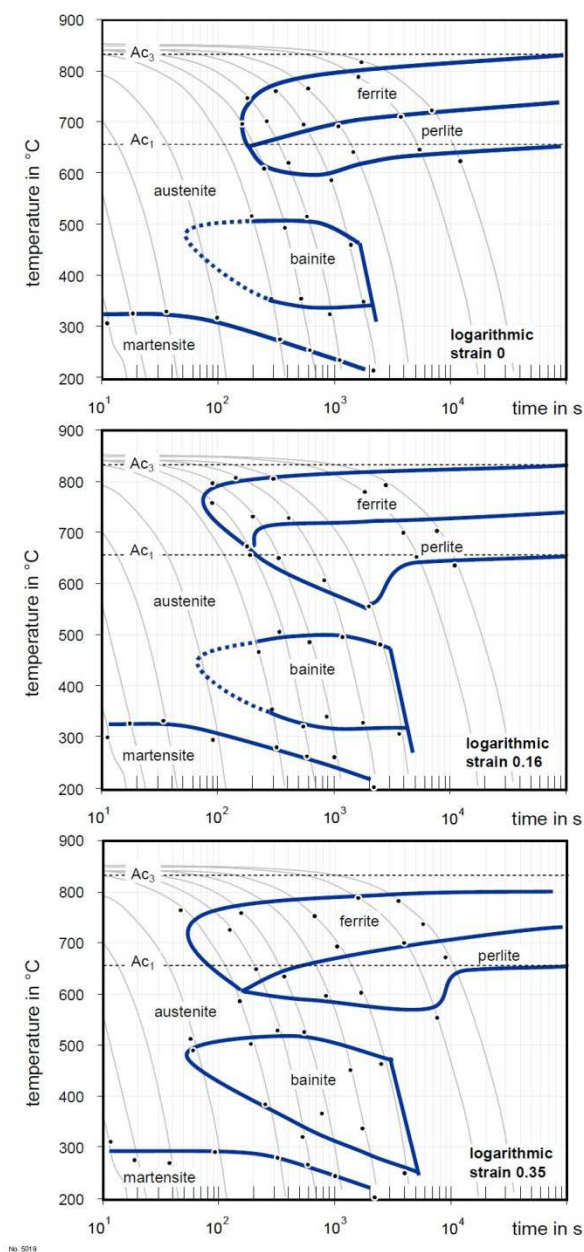
5.3 Tepelné zpracování oceli

Tepelné zpracování oceli 42CrMo4 je prováděno několika způsoby. Některé z nich jsou uvedeny v tabulce 5.3.

Tabulka 5.3: Postup tepelného zpracování (42CrMo4)

Typ TZ	Teplota	Chlazení	Tvrdost
Žhánění na měkko	680 – 720	Pec	Max. 241 HB
Normalizační žhánění	840 – 880	Vzduch	-
Vytvrzování	820 – 880	Olej, voda	-

Na obrázku 5.1 jsou uvedeny tři podoby CCT (continuous cooling transformation) diagramy oceli 42CrMo4 při austenitizační teplotě 850 °C pro různá logaritmická napětí. Diagram zobrazuje stabilitu jednotlivých fází v průběhu ochlazování austenitu.



Obr. 5.1: CCT diagram oceli 42CrMo4 [45]

6 Experimentální část

Pro experimentální část práce byla vybrána ocel typu 42CrMo4. Tento typ oceli byl podroben přetavení pro homogenizaci v tavicím zařízení laboratoří RMTVC VŠB-TU Ostrava.

6.1 Příprava experimentu

Tavby oceli byly provedeny na středofrekvenčním licím zařízení Supercast – Titan (obr. 6.1), které je určeno pro indukční tavení speciálních slitin na bázi Ti, Ni, Fe, intermetalických sloučenin ve vakuu nebo ochranné atmosféře Ar a výrobu přesných odlitků se sníženým obsahem pórů a licích vad. Celkově byly provedeny tři tavby s označením 100, 101 a 102.



Obr. 6.1: Středofrekvenční licí zařízení Supercast – Titan

Vsázka o hmotnosti 737 g, tvořena válečky oceli 42CrMo4 a přídavkem Ce (0,05 hm. %), byla vložena do keramického kelímku ve 3 – 4 vrstvách tak, aby byl cer co možná nejvíce uprostřed vložené vsázky.

Přídavek ceru v podobě kovové fólie o tloušťce 0,1 mm, rozměrech 25x25 mm, hmotnosti 0,42 g, balený v mylaru pod inertní atmosférou argonu byl vložen do vysoustruženého otvoru v jednom z válečků, tak aby nevypadl, ale byl zcela roztaven a homogenně rozmístěn v tavenině při následném rotačním odlévání. Vývod kelímku umístěný přibližně 3 cm pod hrdlem ústil do horizontálně umístěné kokily (obr. 6.2).



Obr. 6.2: *Keramický kelímek obsahující vsázku a lící forma*

Po zavření rotační komory (obr. 6.3) bylo v komoře dosaženo vakua $2 \cdot 10^{-5}$ mbar a následně napuštěn Ar. Poté bylo opět dosaženo vakua. Tavení probíhalo při tlaku 350 mbar a teplota v peci před započítím rotace byla 1552°C . Před roztočením pece, byla vsázka dokonale roztavena a homogenizována.



Obr. 6.3: *Zavřená rotační komora*

Komora rotovala při rychlosti 270 ot./min po dobu 110s s dobou náběhu otáček 1,5s. Tlak při rotaci odpovídal 399 mbar. Po odlití byl do komory napuštěn Ar (6.0) a ocel chladla po dobu minimálně jedné hodiny s ohledem na možný teplotní šok keramického kelímku. Výsledný ingot měl podobu tyče dlouhé cca 30 cm o průměru 2 cm. V tabulce 6.1 jsou uvedeny parametry lícího zařízení a zároveň jsou zde porovnány s parametry použitými při výrobě oceli.

Tabulka 6.1: Parametry licího zařízení a aplikované parametry při výrobě oceli

Parametry licího zařízení		Aplikované parametry při výrobě oceli	
Výstupní výkon	30 kW, 20 Hz	Výstupní výkon	30 kW, 20 Hz
Provozní vakuum	Max. 10^{-2} mbar	Provozní vakuum	2·0,05 mbar
Odstřed'ovací rychlost	1 – 400 ot./min	Odstřed'ovací rychlost	270 ot./min po dobu 110s s náběhem 1,5 s
Ochranný plyn	Ar (4.6, 5.0, 6.0)	Ochranný plyn	Ar (6.0)
Max. množství vsázky	1800 g Ti	Množství vsázky	737 g
-	-	Tlak v peci	360 mbar/399 mbar při tavení/odlívání
-	-	Teplota v peci	1552°C před rotací

6.2 Příprava vzorků oceli pro metalografickou analýzu

Pro metalografickou analýzu se připravilo 6 kusů vzorků materiálu ze tří taveb a jednoho kusu materiálu výchozího stavu (viz tabulka 6.2).

Tabulka 6.2: Informace k tavnám

Označení tavby	Dodavatel	Označení vzorku	Přídavek legury
Výchozí stav	VHM a.s.	VS	Bez přídavku ceru
Tavba 100	Ferona, a.s.	100H, 100S	Bez přídavku ceru
Tavba 101	Ferona, a.s.	101H, 101S	Bez přídavku ceru
Tavba 102	Ferona, a.s.	102H, 102S	S přídavkem ceru

Dělení bylo provedeno rozbrušovačkou s karborundovým řezným kotoučem. Vzorky byly odřezány ze spodní (dále jen „číslo tavby“ a „S“, např. 100S) a horní části ingotu (dále jen číslo tavby a H, např. 100H), vždy po jednom kusu. Vzorky měly v průměru 20 mm a tloušťku v rozmezí od 0,5 do 1 cm. Na obr. 6.4 lze pozorovat řez tyčí ingotu s viditelnou středovou pórovitostí. Na dalším obrázku je dno tyče ingotu, tato strana vzorku (obr. 6.5) byla zalita do bakelitu a pozorována byla opačná strana vzorku. Byl určen i směr pozorování.



Obr. 6.4: Řez tyčí ingotu



Obr. 6.5: Dno tyče ingotu

Před samotným upnutím byly na vzorcích zbroušeny otřepty po dělení materiálu. Vzorky pak byly osušeny a upevněny do zeleného práškového bakelitu lisováním za tepla při teplotě 200°C a při tlaku 20 kN. Následně vzorky chladly.

Princip mechanické preparace spočívá v tom, že se k odstraňování materiálu z povrchu vzorku používají brusné částice se stále jemnější velikostí zrna. Odstraňování částic probíhá během rovinného broušení, jemného broušení a leštění. Preparace vzorků se rovněž řídí pravidly:

- frekvence a směr otáčení,
- síla působící na vzorky,
- množství a druh brusiva a smáčedla,
- doba preparace.

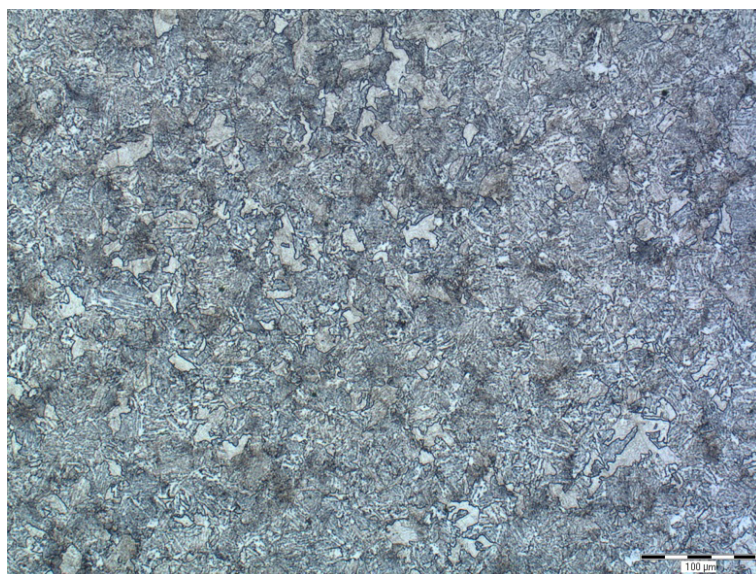
Pro broušení bylo postupně použito brusných papírů se zrnitostí 80 – 120 – 320 – 600 – 800 – 1000. Vzorky byly broušeny automaticky na stroji a dále dobroušeny ručně. Leštění vzorků bylo provedeno ručně i automaticky s přidáním leštící diamantové emulze se zrnitostí 3 μm . Závěrečným krokem bylo leptání vzorků. Tyto byly postupně ponořeny po dobu maximálně tří vteřin do kádinky obsahující Nital (4 % roztok HNO_3 v etanolu).

Následně bylo provedeno studium metalografických vzorků slitiny odlité v licím zařízení na optickém mikroskopu a řádkovacím elektronovém mikroskopu JEOL JSM-6490LV vybaveném energiově disperzním spektrálním analyzátozem INCA x-act. Jednotlivé fáze byly identifikovány za použití kvalitativní rtg mikroanalýzy. Semikvantitativní rtg. mikroanalýza byla přesně provedena pouze v případě částic větších než 1 μm , kdy nedocházelo k významnějšímu zkreslení výsledků rtg. signálem z okolní

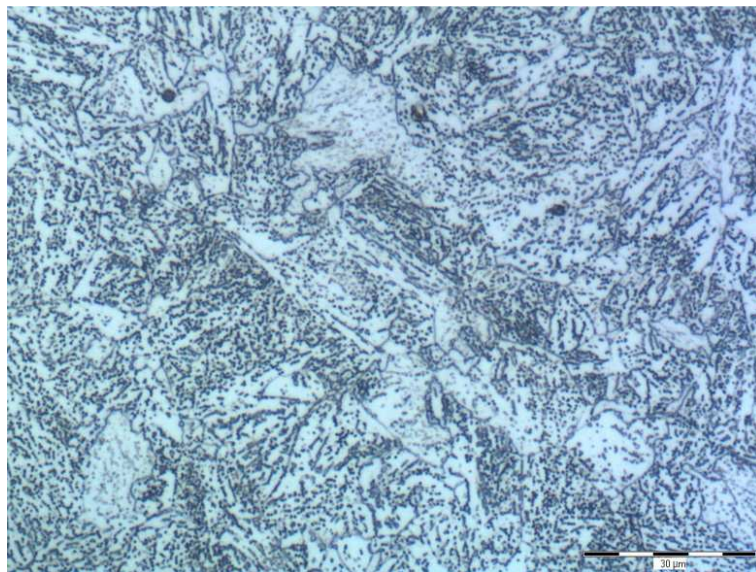
matrice, do výsledků analýzy nebyl zahrnut uhlík, neboť interakcí svazku elektronů s povrchem vzorku dochází k řetězení uhlovodíků a kvantitativní analýza uhlíku je značně nadhodnocena. Při rtg mikoranalýze bylo použito zobrazení v SEI (Secondary Electron Imaging) – zobrazení v sekundárních elektronech, kdy je analyzován povrchový reliéf vzorku. Dále bylo použito zobrazení v BEI (Backscattered Electron Imaging) – zobrazení ve zpětně odražených elektronech a jeho alternativy za použití materiálového kontrastu (BEC) a kombinace materiálového a topografického kontrastu (BES).

6.3 Výsledky experimentální části

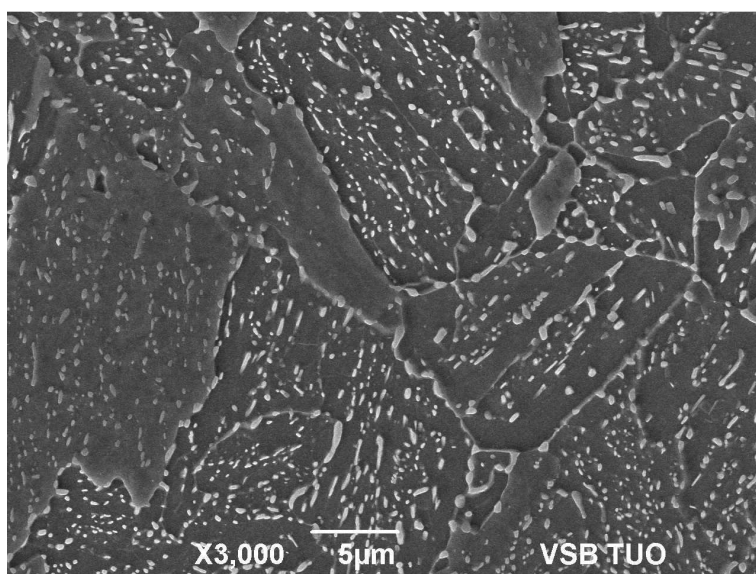
Pomocí optické mikroskopie jsme porovnávali výbrusy jednotlivých taveb s výchozím stavem zakoupeného materiálu. Na obr. 6.6 je vidět bainitická struktura výchozího stavu s dobře viditelnými shluky karbidů tvořících tmavší síťoví. Obr. 6.7 v detailu ukazuje karbidy v jednotlivých zrnech a rovněž jejich shluky. Viditelné jsou zde i vměstky uvnitř zrn, které mají oxidicko-sulfidický charakter. Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu lze pozorovat karbidy v bainitické matici (obr. 6.8).



Obr. 6.6: Bainitická struktura; použité zvětšení 100x, výchozí stav



Obr. 6.7: Shluky karbidů uvnitř zrn; použité zvětšení 500x, výchozí stav



Obr. 6.8: Uspořádání karbidů uvnitř jednotlivých zrn, bainitická struktura; zobrazení v SEI (výchozí stav)

U tavyby 100, vzorek 100H (obr. 6.9) lze při odleštěném stavu pozorovat nižší výskyt vměstků a ředin než ve vzorku 100S (obr. 6.10). Předpoklad jisté segregace je potvrzen i u dalších taveb 101 a 102, kde je vidět v odleštěném stavu více vměstků na vzorku ze spodní části ingotu než z horní části.



Obr. 6.9: *Vměstky na povrchu; vzorek 100H*



Obr. 6.10: *Vměstky na povrchu; vzorek 100S*

Nejpatrnější rozdíly ve výskytu vměstků jsou u vzorků 102H (obr. 6.11) a 102S (obr. 6.12).



Obr. 6.11: *Vměstky na povrchu; vzorek 102H*

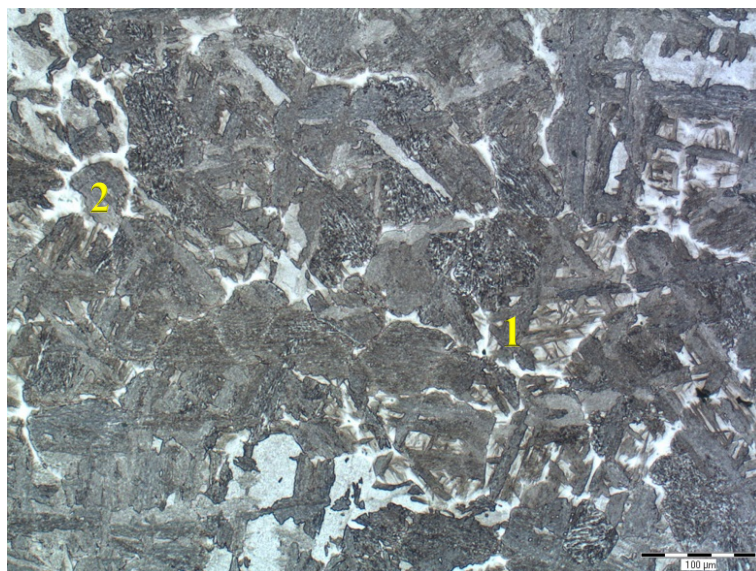


Obr. 6.12: *Shluky vměstků na povrchu; vzorek 102S*

6.3.1 Tavenina 100

Strukturu je možné charakterizovat jako martenzitickou strukturu s bainitickou matricí a místně lokalizovaným acikulárním feritem. Acikulární ferit se ve struktuře vyskytuje v zanedbatelném objemovém podílu. Pomocí OM je na obr. 6.13 možné vidět bainitickou strukturu (tmavá místa) a martenzitickou strukturu (bílé oblasti) u vzorku 100S. Obrázek 6.14 naznačuje oblasti možného výskytu acikulárního feritu v bainitické matrici. Pozorování pomocí SEM potvrzuje předpoklad bainitické struktury (obr. 6.15). Rovněž jsou zde viditelná různě orientovaná zrna na řezu vzorku. Výskyt martenzitické fáze

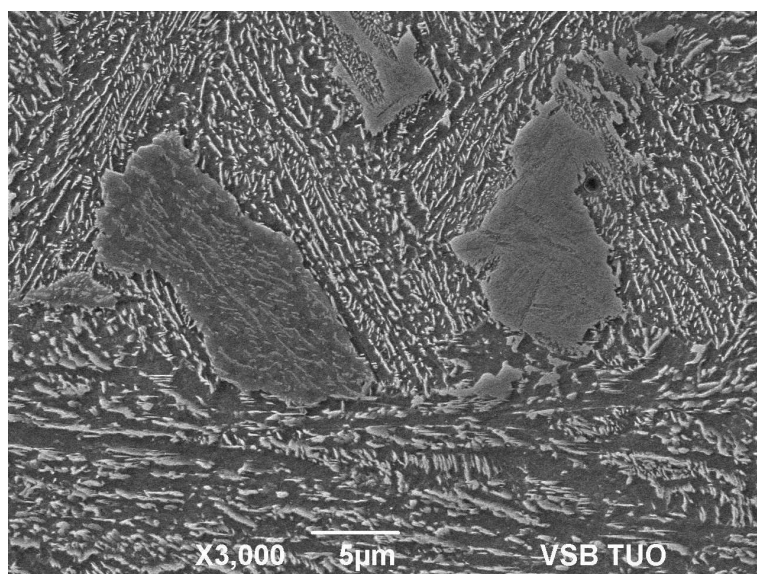
vychází ze zvětšení oblasti 1 na obr. 6.13 a to při zvětšení 500x (obr. 6.16a) a 1000x (obr. 6.16b), kde jsou jasně patrné latky a jehlice rostoucí dovnitř zrna a v obecné martenzitické orientaci. Obě tyto fáze byly také ověřeny měřením mikrotvrdosti na laboratorním přístroji. Světlé oblasti vykazovaly při zatížení 0,05 kg tvrdost v rozmezí 692 – 888 HV a tmavé oblasti potvrdily tvrdost odpovídající bainitu, tj. 341 – 416 HV.



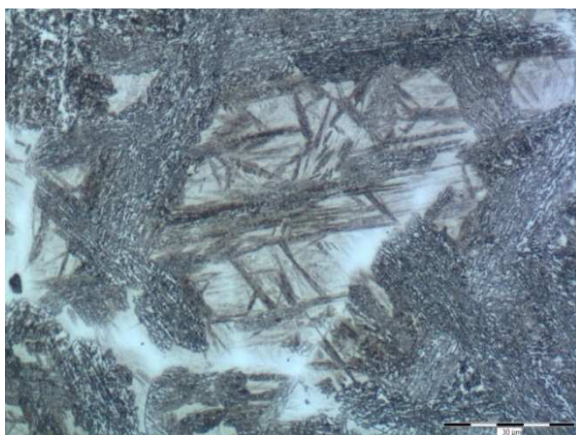
Obr. 6.13: Bainit a martenzit ve struktuře; zvětšeno 100x (vzorek 100S)



Obr. 6.14: Šipky naznačují oblasti možného výskytu acikulárního feritu; použité zvětšení 500x (vzorek 100H)



Obr. 6.15: Bainitická matrice; SEM (vzorek 100H)

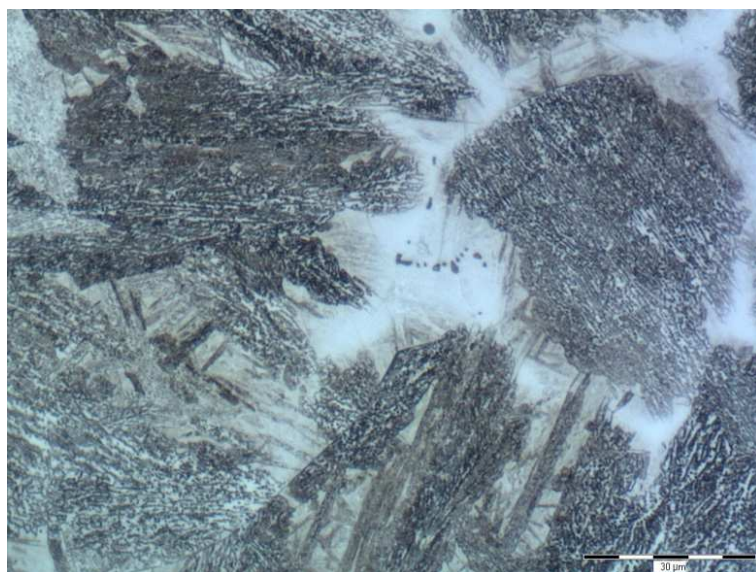


Obr. 6.16a: Oblast 1; použité zvětšení 500x



Obr. 6.16b: Oblast 1; použité zvětšení 1000x

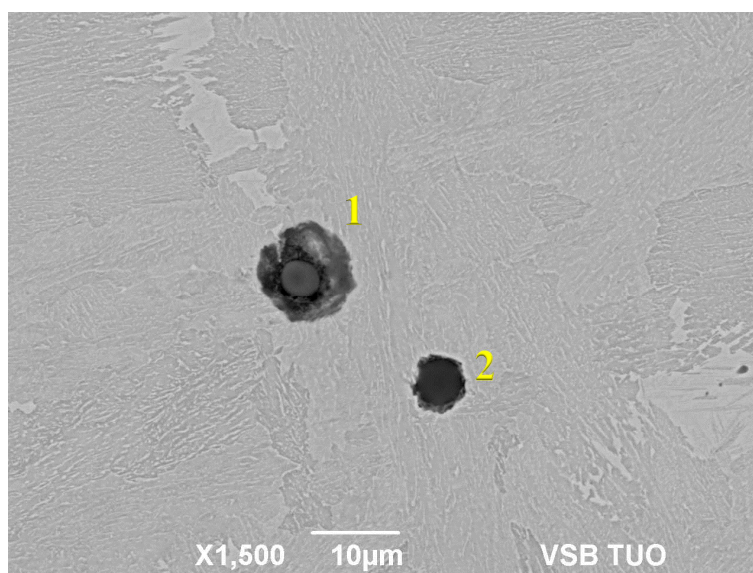
Oblast 2 na obr. 6.13 je zvětšena na obr. 6.17 a zobrazuje vměstky ve struktuře. Tyto vměstky (obr. 6.18) byly dále analyzovány EDX mikroanalýzou a jejich složení je uvedeno v tabulce 6.3.



Obr. 6.17: Zobrazení vměstků ve struktuře (oblast 2); použité zvětšení 500x (vzorek 100S)

Tabulka 6.3: Mikroanalýza vměstků (obr. 6.18)

Prvek	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Mn	Fe
Matrice	-	-	-	0,62	-	-	-	1,96	0,73	96,69
Matrice	-	-	-	0,57	-	-	-	1,41	0,81	97,21
Vměstek 1	46,74	0,70	29,06	0,74	0,37	0,24	20,50	-	-	1,65
Vměstek 2	48,99	0,70	29,50	0,60	0,31	-	16,04	-	-	3,85

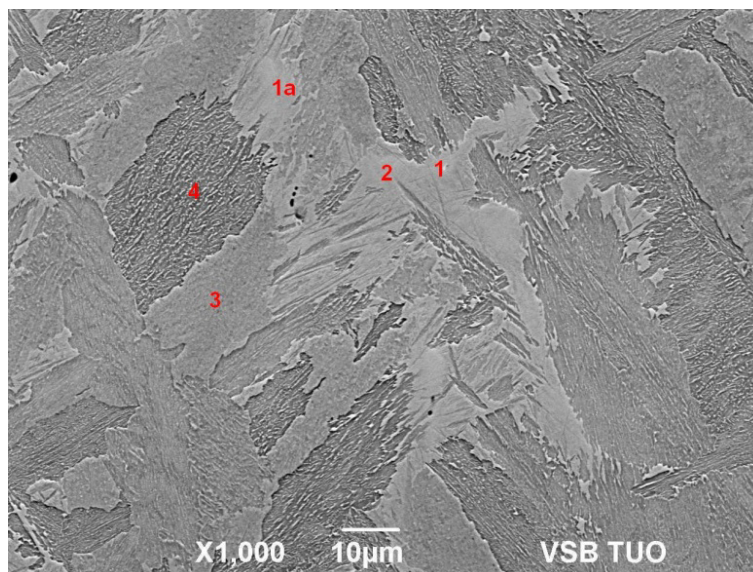


Obr. 6.18: Oxidicko-sulfidické vměstky; zobrazení v BEC (vzorek 100H)

Dále byl pomocí mikroanalýzy proveden lokální chemický rozbor vzorku 100S, který naznačuje malé rozdíly v obsahu prvků ve struktuře a dokazuje tak bainitickou a martenzitickou strukturu (tabulka 6.4, obr. 6.19).

Tabulka 6.4: Mikroanalýza vyfocené struktury (obr. 6.19)

Prvek	Si	P	Ti	Cr	Mn	Fe	Mo
Spectrum 1	0,42	3,33	0,33	5,22	1,09	73,04	16,57
Spectrum 1a	0,60	1,38	-	3,45	0,34	90,93	3,30
Spectrum 2	0,66	-	-	2,24	0,75	95,26	1,09
Spectrum 3	0,22	-	-	1,01	0,45	98,33	-
Spectrum 4	0,41	-	-	1,07	0,73	97,79	-

**Obr. 6.19:** Bainiticko – martenzitická struktura; zobrazení v BES (vzorek 100S)

V tavbě 100 nebylo zaznamenáno ani stopové množství ceru.

6.3.2 Tavba 101

Jak snímek vzorku 101H (obr. 6.20), tak 101S (obr. 6.21) vykazuje převážně bainitickou strukturu s oblastmi martenzitu a se znaky lící struktury.

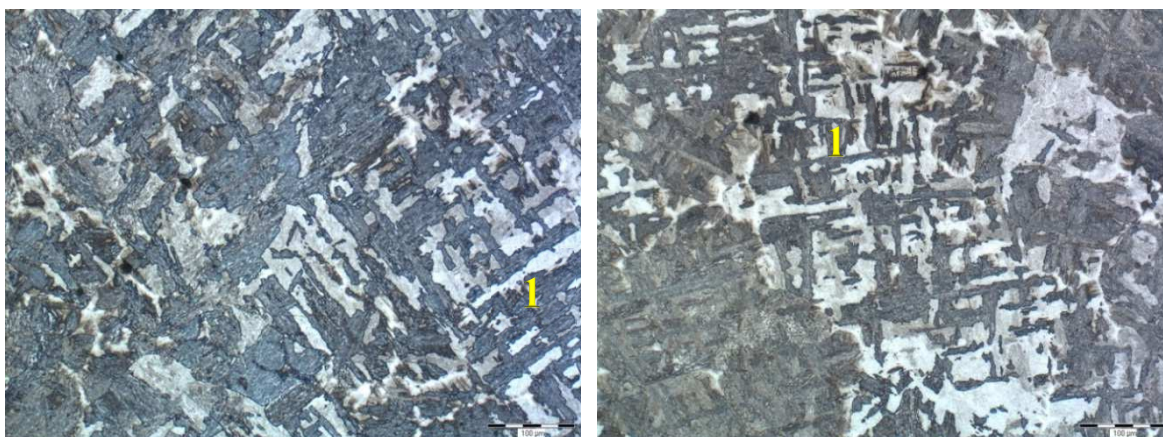


Obr. 6.20: *Bainitická struktura; použité zvětšení 100x (vzorek 101H)*



Obr. 6.21: *Bainitická struktura, lící útvary, martenzit; použité zvětšení 100x (vzorek 101S)*

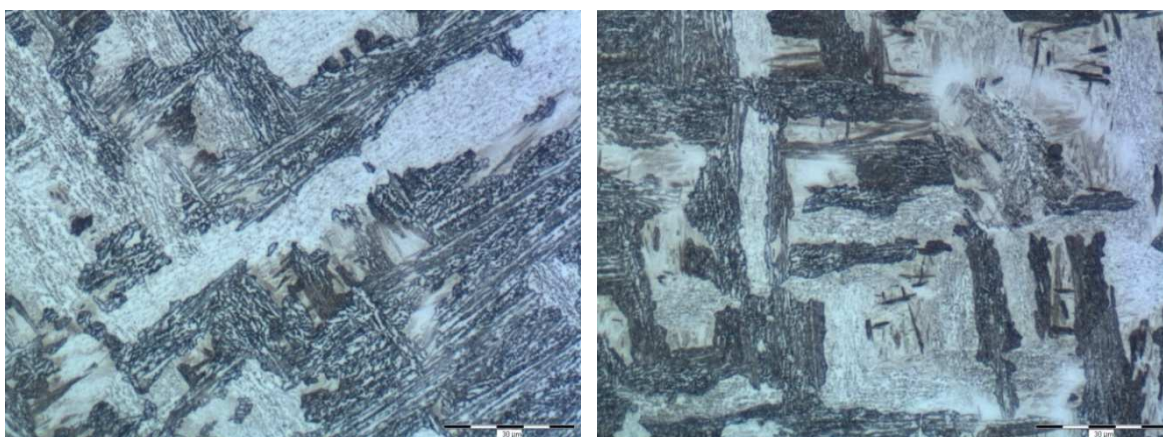
Při zvětšení 100x je vidět na obou vzorcích, tj. 101H a 101S téměř pravidelná lící struktura s viditelnými osami růstu dendritů vzniklými při odlévání oceli (obr. 6.22a, obr. 6.22b).



Obr. 6.22a: *Licí struktura; zvětšení 100x (vzorek 101H)*

Obr. 6.22b: *Licí struktura; zvětšení 100x (vzorek 101S)*

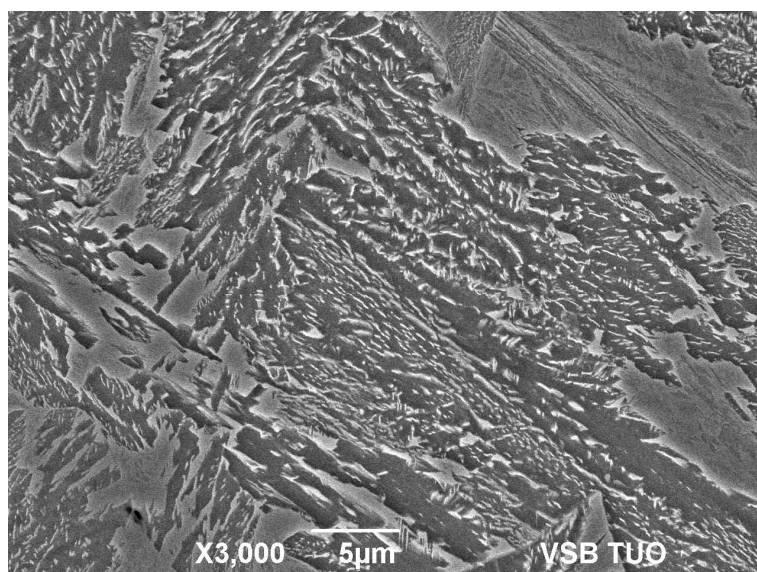
Na snímcích 6.23a, 6.23b lze vidět detail licí (dendritické) struktury s plošně menším výskytem oblastí martenzitu, než tomu bylo u tavby 100. Měření mikrotvrdosti prokázalo výskyt martenzitu a bainitu.



Obr. 6.23a: *Licí útvary bainitické struktury (obr. E13a, oblast 1); použité zvětšení 500x (vzorek 101H)*

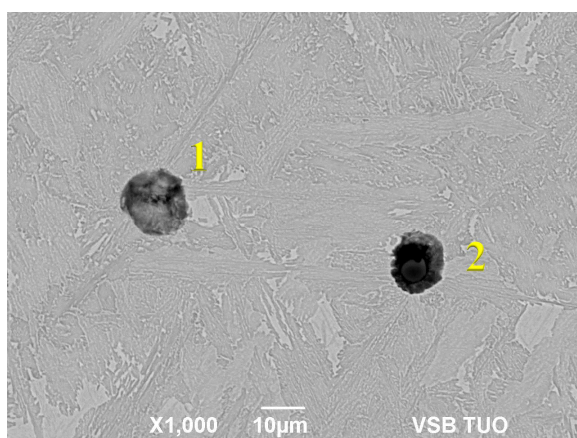
Obr. 6.23b: *Licí útvary bainitické struktury (obr. E13b oblast 1); použité zvětšení 500x (vzorek 101S)*

EDX mikroanalýza dokazuje na obrázku 6.24 výskyt zcela bainitické struktury, martenzit zde nelze téměř zaznamenat.

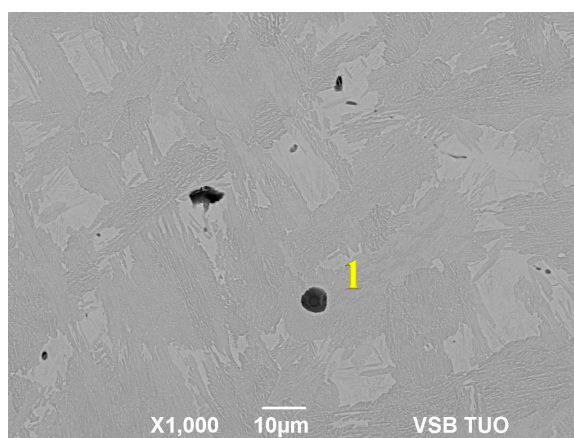


Obr. 6.24: Bainitická mikrostruktura; zobrazení v SEI (vzorek 101H)

Viditelné vměstky zkoumané OM byly pomocí EDX mikroanalýzy podrobeny rozboru chemického složení, avšak jednalo se zde opět o oxidicko-sulfidické typy vměstků (obr. 6.25a, 6.25b) s příměsí hliníků (tabulka 6.5, 6.6).



Obr. 6.25a: Oxidicko-sulfidické vměstky; zobrazení v BEI (vzorek 101H)



Obr. 6.25b: Oxidicko-sulfidický vměstek; zobrazení v BEI (vzorek 101S)

Tabulka 6.5: Mikroanalýza vměstků (obr. 6.25a)

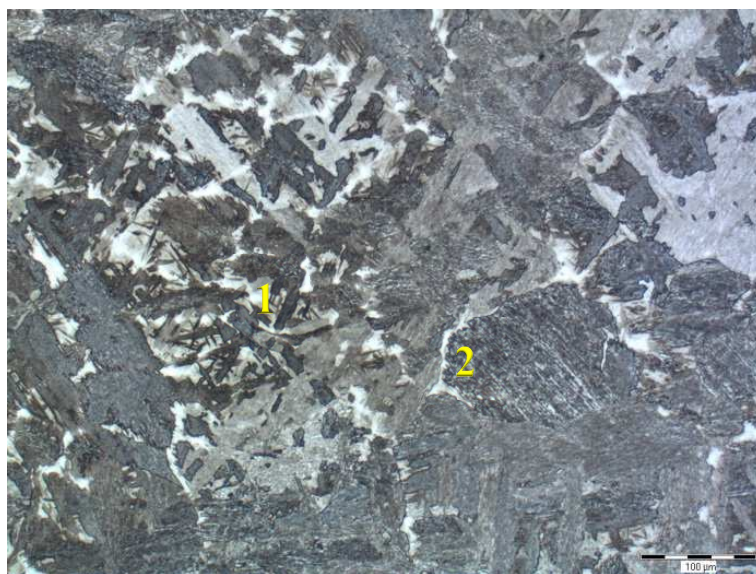
Prvek	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
Vměstek	11,05		1,20	0,48	24,40	-	2,93	33,07	26,89
Vměstek	46,32	1,35	29,27	0,70	0,36	19,96	-	-	2,04

Tabulka 6.6: Mikroanalýza vměstků (obr. 6.25b)

Prvek	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Cr	Mn	Fe
Vměstek	36,90	1,11	22,51	0,81	0,72	9,95	0,76	0,38	26,88

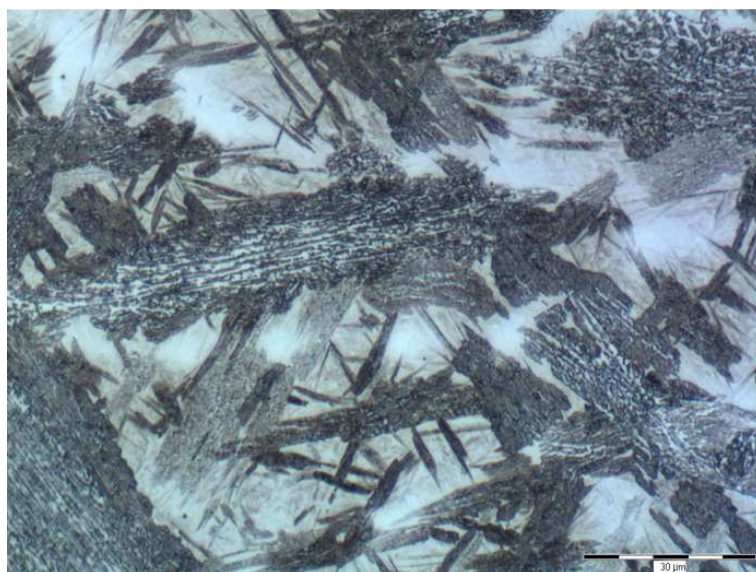
6.3.3 Tavba 102

Optická mikroskopie zobrazuje opět multifázovou strukturu s převažujícím výskytem bainitu a martenzitu (obr. 6.26). Již na první pohled lze vidět, že okraje bílých oblastí martenzitu jsou zde ostřejší než u předchozích taveb.



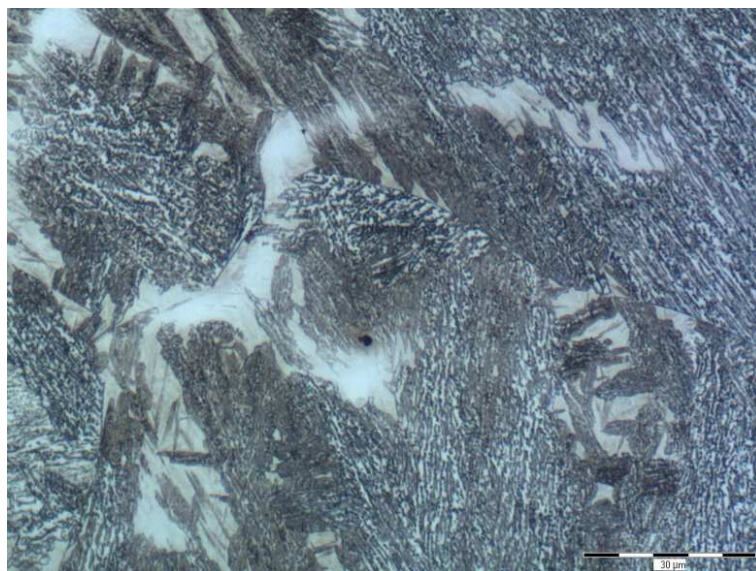
Obr. 6.26: Bainitická struktura s výskytem martenzitu; použité zvětšení 100 (vzorek 102H)

Při použitém zvětšení (500x) lze v oblasti 1 na obr. 6.26 vidět martenzitickou strukturu. Uvnitř zrn se zde vyskytují jehlice a latky martenzitu (obr. 6.27) orientované vzájemně proti sobě. Martenzit byl ověřen i pomocí měření mikrotvrdomosti s tvrdostí v rozmezí 648 – 755HV.



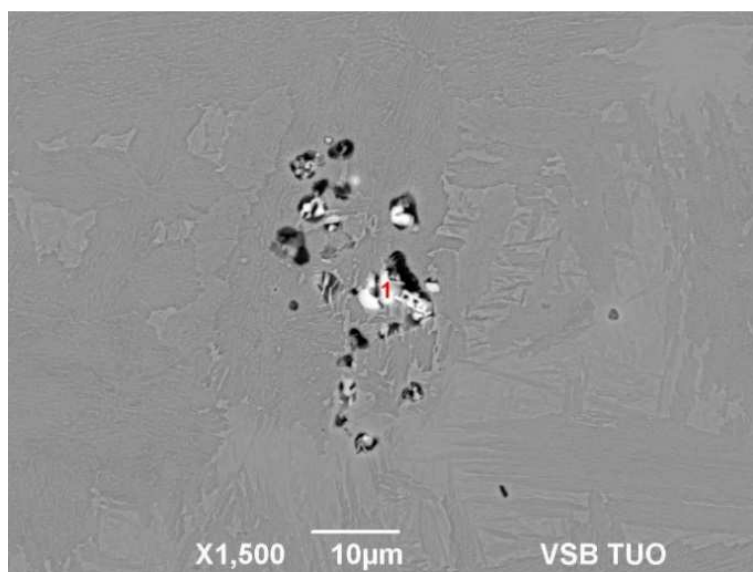
Obr. 6.27: Oblast 1 na obr. 6.26; použité zvětšení 500x (vzorek 102H)

Snímek 6.28 je zvětšením oblasti 2 na obr. 6.26 a naznačuje hranice zrn s četným výskytem bílých oblastí lemujících tyto hranice. V těchto oblastech se vyskytuje martenzit, který prorůstá jednak od hranice zrna směrem dovnitř zrna a dále prorůstá až do středu zrna.

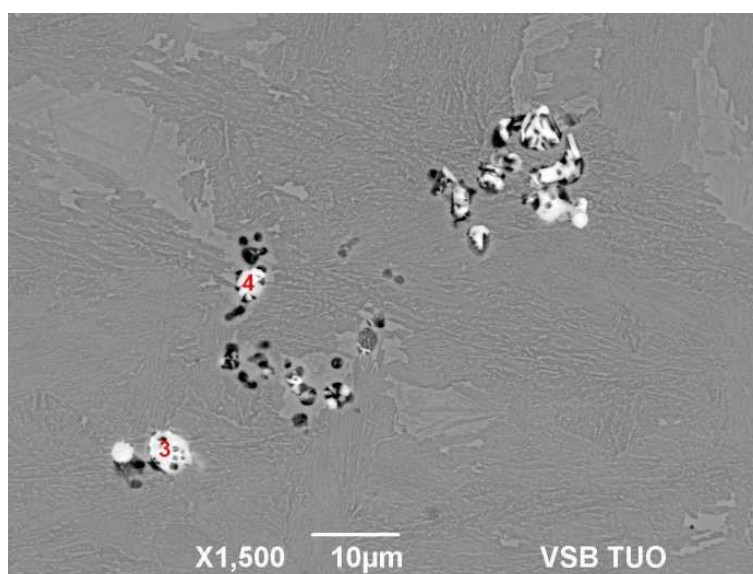


Obr. 6.28: Oblast 2 na obr. 6.26; použité zvětšení 500x (vzorek 102H)

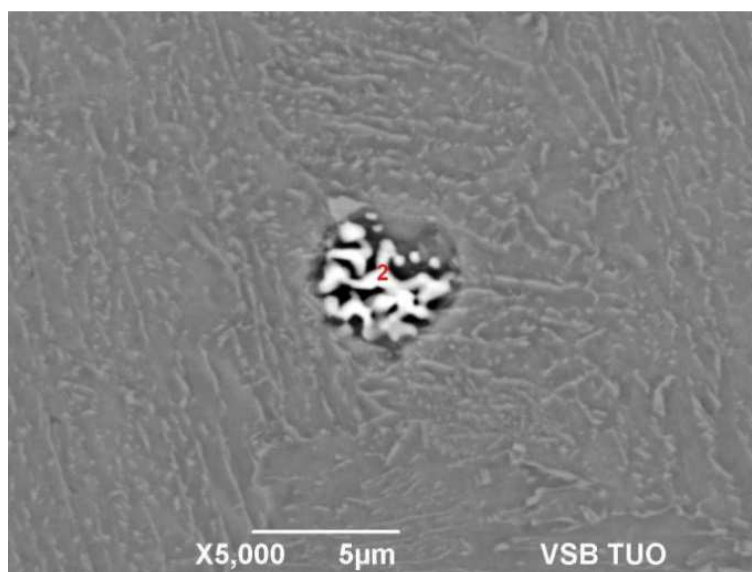
EDX mikroanalýza u těchto vzorků jednoznačně prokázala výskyt nejenom oxidicko-sulfidických vměstků, ale také vměstků s obsahem ceru. Konkrétně u vzorku 102H byly ve struktuře nalezeny shluky vměstků (obr. 6.29, 6.30) i osamocené vměstky (obr. 6.30).



Obr. 6.29: Vměstky s obsahem ceru; zobrazení v BEI (vzorek 102H)

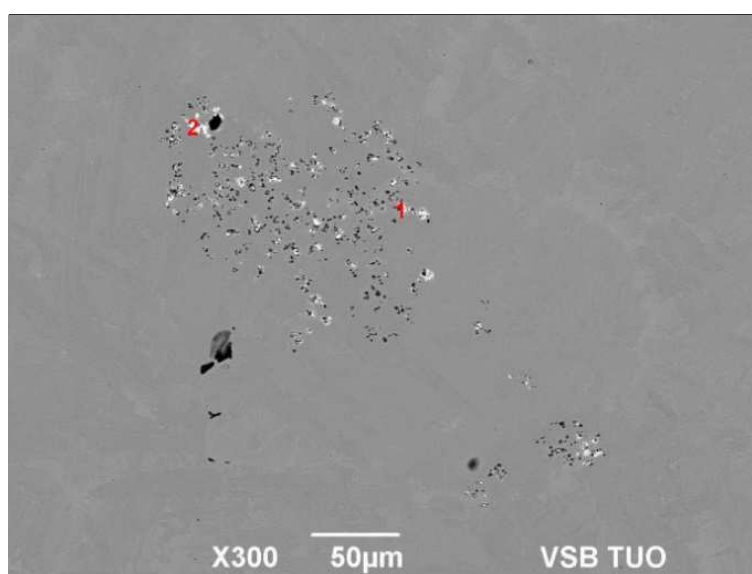


Obr. 6.30: Vměstky s obsahem ceru; zobrazení v BEI (vzorek 102H)

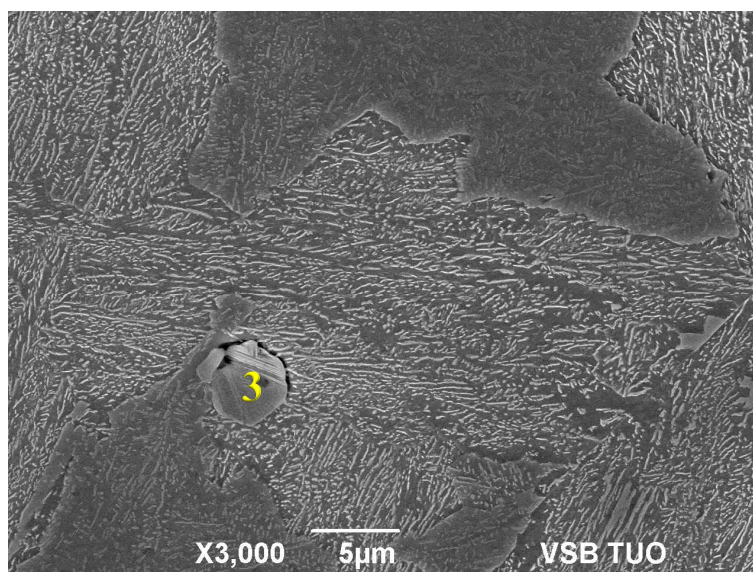


Obr. 6.31: Vměstek s obsahem ceru; zobrazení v BEI (vzorek 102H)

U vzorku 102S byl nalezen velký shluk vměstků (obr. 6.32) a taktéž i nálezy osamocených vměstků (6.33). V tabulce 6.7 a tabulce 6.8 jsou uvedena složení jednotlivých vměstků zaznamenaných pomocí EDX.



Obr. 6.32: Vměstky s obsahem ceru; zobrazení v BEI (vzorek 102S)



Obr. 6.33: Vměstek s obsahem ceru; zobrazení v BEI (vzorek 102S)

Tabulka 6.7: Mikroanalýza vměstků (obr. 6.29, 6.30, 6.31); vzorek 102H

Prvek	O	Al	S	Ca	Fe	Ce
Spectrum 1	11,17	-	8,83	1,07	7,73	71,20
Spectrum 2	8,13	0,57	5,75	-	40,51	45,06
Spectrum 3	8,97	-	14,01	4,48	6,96	65,58
Spectrum 4	-	0,51	14,03	4,29	6,26	74,91

Tabulka 6.8: Mikroanalýza vměstků (obr. 6.32, 6.33); vzorek 102S

Prvek	O	Al	S	Ca	Fe	Ce
Spectrum 1	9,10	0,66	10,90	2,61	20,71	56,01
Spectrum 2	10,33	-	9,90	2,20	13,38	64,20
Spectrum 3	10,69	-	12,45	5,06	7,30	64,50

7 Závěr

Téma a cíle diplomové práce s názvem „Využití vybraných neželezných kovů pro zjemnění mikrostruktury při výrobě ocelových ingotů“ bylo stanoveno s ohledem na současný stav a na požadavky postupného řešení vědeckých projektů a grantů na FMFI VŠB-TU Ostrava.

V současnosti probíhá ve světové metalurgii snaha o komplexní řešení, které vede ke zvýšení efektivity výzkumu a vývoje v oblasti zlepšení užitných vlastností materiálů, které mají potenciál pro využití ve více oborech. Důležitým ekonomickým i ekologickým faktorem je také snížení materiálové a energetické náročnosti při zvýšení již zmíněných užitných vlastností výrobku s využitím progresivních technologií.

V první části předložené diplomové práce byla provedena literární rešerše problematiky využití kovů vzácných zemin při zpracování oceli. Jednou z cest, jak dosáhnout primární jemnozrnné struktury, je využití vhodného množství přísady Mischmetal, což dále zvýší stabilitu strukturních a mechanických vlastností při teplotách zpracování. Souhrnně lze konstatovat, že dobré výsledky byly získány mikrolegováním cerem, event. předslitinou vápník-cer.

Charakteristikou vybraných neželezných kovů a jejich vlivu na vlastnosti oceli se zabývá druhá kapitola. Běžně se využívá neželezných kovů jako je mangan, křemík, chrom, nikl, molybden, wolfram, vanad, bor, niob, titan, vápník a další. Jsou zde uvedeny vlivy jednotlivých prvků na vlastnosti ocelí, výskyt a přídavek KVZ do ocelí. Dále jsou popsány strukturní zóny v ingotu. Nejvíce žádanou strukturou pro odlitky a ingoty je homogenní a jemnozrnná. Proces tuhnutí obsahuje krystalizaci tekuté fáze, segregaci nečistot legujících prvků, uvolňování plynů rozpuštěných v tavenině, smrštění dutiny a pórovitost. Následkem tuhnutí vzniká v ingotu vždy určitá nestejnorodost, jinak řečeno nehomogenita, jak fyzikální, tak i chemická. Jedna část je také věnována vměstkům v oceli. Obecně se v oceli vyskytují dva druhy nekovových vměstků, prvním z nich jsou bezděčně zachycené vměstky a druhým typem jsou vměstky oddělené od kovu v důsledku změny teploty nebo změny chemického složení. Závěrečná část této kapitoly je věnována vybraným neželezným kovům a jejich vlivu na strukturu a vlastnosti oceli.

V další části práce jsem se věnoval binárním fázovým diagramům Fe – KVZ. U většiny fázových diagramů KVZ se železem se objevují fázové přeměny při vysokých teplotách. Se zvyšujícím se obsahem přídatku (at. %) KVZ se zvyšuje také teplota tání, entropie a eutektická teplota. U většiny binárních systémů je v eutektiku na straně bohatší o KVZ přítomna fáze Fe_2R . Celkově se v binárních systémech železa a KVZ tvoří čtyři stabilní sloučeniny.

Bylo nutné se také zabývat strukturou vyráběné oceli. Jedná se o nízkolegovanou ušlechtilou chrom-molybdenovou ocel 42CrMo4 určenou k zušlechťování a povrchovému kalení. Ocel 42CrMo4 se nejvíce používá pro velmi namáhané strojní součásti, u kterých je vyžadována vysoká pevnost a zároveň vysoká houževnatost, jako jsou např. hřídele a spojovací součásti, součásti silničních motorových vozidel a nástroje pro tváření a lisování.

Experimentální měření probíhalo v laboratořích centra RMTVC VŠB-TU Ostrava. Tavby oceli byly provedeny na středofrekvenčním lícím zařízení Supercast – Titan, které je určeno pro indukční tavení speciálních slitin na bázi Ti, Ni, Fe, intermetalických sloučenin ve vakuu nebo ochranné atmosféře Ar a výrobu přesných odlitků se sníženým obsahem pórů a lících vad. Celkově byly provedeny tři tavby s označením 100, 101 a tavba 102 s přídatkem ceru. Odlité vzorky byly podrobeny strukturní analýze. Pomocí optické mikroskopie jsem porovnával metalografické výbrusy jednotlivých taveb s výchozím stavem dodaného materiálu.

Z provedených pokusů byly vyvozeny následující závěry:

- ve vzorku tavby 100 byla viditelná bainitická struktura výchozího stavu s dobře viditelnými shluky karbidů tvořících tmavší síťoví. Viditelné byly i vměstky, které měly oxidicko-sulfidický charakter. Strukturu je možné charakterizovat jako martenzitickou strukturu s bainitickou maticí a místně lokalizovaným acikulárním feritem, bez přídatku mikrolegování cerem,
- tavba 101 vykazuje převážně bainitickou strukturu s oblastmi martenzitu a se znaky lící struktury. Lze vidět detail lící (dendritické) struktury s plošně menším výskytem oblastí martenzitu, než tomu bylo u tavby 100. Měření mikrotvrdosti prokázalo výskyt martenzitické a bainitické fáze,

- u tavby 102, která byla mikrolegována cerem, optická mikroskopie zobrazuje opět multifázovou strukturu s převažujícím výskytem bainitu a martenzitu. Okraje bílých oblastí martenzitu jsou zde ostřejší než u předchozích taveb. EDX mikroanalýza u těchto vzorků jednoznačně prokázala výskyt nejenom oxidicko-sulfidických vměstků, ale také vměstků s obsahem ceru.

Prvé experimentální tavby prokázaly možnost tavení oceli typu 42CrMo4 s čistým cerem. Velmi dobrou strukturní analýzu ukázala tavba 102, která potvrdila přítomnost ceru v podobě oxidicko-sulfidických vměstků a převážně martenzitickou strukturu.

Souhrnně lze konstatovat, že byl hodnocen vliv přidaných neželezných kovů na mikrostrukturu a mikročistotu oceli. Získané hodnoty budou porovnány s hodnotami dosaženými při standardně vedené technologii výroby a zpracování oceli.

Závěrem lze konstatovat, že všechny stanovené cíle diplomové práce byly naplněny. Všechny tyto, svým způsobem dílčí cíle, by měly přispět i k dosažení strategického cíle – co nejširšího uplatnění progresivních technologií při vysoké ekonomické efektivitě a bez ohrožení životního prostředí.

8 Seznam literatury

- [1] PUSTĚJOVSKÁ, P., KARDAS, E. Energetické využití odpadů s ohledem na životní prostředí /Odzysk energii w odniesieniu do środowiska. Monografie. VŠB-TU Ostrava, Centrum ENET, Ostrava: AMOS repro, spol. s r.o., 2014, 100 s. ISBN 978-80-248-3383-5.
- [2] BROŽOVÁ, S., KONSTANCIÁK, A., VÁŇOVÁ, P., JURSOVÁ, S. PUSTĚJOVSKÁ, P., INGALDI, M., KARDAS, E. Možnosti recyklace vybraných materiálů /Możliwość recyklingu wybranych materiałów. Monografie. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2014, 100 s. ISBN 978-80-7204-880-9.
- [3] BROŽOVÁ, S., MALCHARCZIKOVÁ, J., VÁŇOVÁ, P., JONŠTA, P., PUSTĚJOVSKÁ, P., BURKOVIČ, R., BASELOVÁ, L., ŠTĚPÁNEK, J., DOSTÁL, V. Elektroodpad – analýza a možnosti využití. Monografie. VŠB-TU Ostrava, FMMI, Ostrava: Gep Arts s.r.o., 2008, 99 s. ISBN 978-80-248-1867-2.
- [4] EIJK, C., GRONG O., HAAKONSEN F., KOLBEINSEN L., TRANELL G. Progress in the Development and Use of Grain Refiner Based on Cerium Sulfide or Titanium Compound for Carbon Steel. *ISIJ International*, 2009, vol. 49, no. 7, s. 1046 – 1050.
- [5] GRONG O., KOLBEINSEN L., EIJK C., TRANELL, G. Microstructure Control of Steels through Dispersoid Metallurgy Using Novel Grain Refining Alloys. *ISIJ International*, 2006, vol. 46, no. 6, s. 824 – 831.
- [6] KEPKA, M.: *Rafinace oceli*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989. 211 s. ISBN 80-03-00079-3.
- [7] GUO, M., SUI TO, H. Influence of Dissolved Cerium and Primary Inclusion Particles of Ce_2O_3 and CeS on Solidification Behavior of Fe-0.20 mass % C – 0.20 mass % P Alloy. *ISIJ International*, 1999, vol. 39, no. 7, s. 722 – 729.
- [8] APPELBERG J., NAKAJIMA K., SHIBATA H., TILLIANDER A., JÖNSSON P. In Situ of Mischmetal Particle Behaviour on a Molten Stainless Steel Surface, *Materials Science and Engineering: A*, November 2008, vol. 495, s. 330 – 334.
- [9] LIU, H. L., LIU, CH. J., JIANG, M. F. Effect of Rare Earths on Impact Toughness of a Low-carbon Steel, *Materials and Design*, January 2012, vol. 33, s. 306 – 312.
- [10] KASUYA, T. Exchange interactions in rare earth compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, February 1993, vol. 192, s. 11 – 16.

- [11] BÉRANGER, G., HENRY, G.: *Le livre de l'acier*. Lavoisier, 1994, s. 1251. ISBN 2-85206-981-4.
- [12] LANGELE, B., NASIRI, A. M., LEE, S. Y., GHARGHOURI, M. A., ESMAEILI, S. Improving microstructure and ductility in the Mg – Zn alloy system by combinational Ce – Ca microalloying, *Materials Science and Engineering: A*, January 2015, vol. 620, s. 76 – 84. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509314012325>.
- [13] DU, Y. Z., QIAO, X. G., ZHENG, M. Y., WU, K., XU, S. W. The microstructure, texture and mechanical properties of extruded Mg – 5,3Zn – 0,2Ca – 0,5Ce (wt. %) alloy, *Materials Science and Engineering: A*, January 2015, vol. 620, s. 164 – 171. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509314012714>.
- [14] SONG, X., WANG, L., NIINOMI, M., NAKAI, M., LIU, Y., ZHU, M. Microstructure and fatigue behaviors of a biomedical Ti – Nb – Ta – Zr alloy with trace CeO₂ additions, *Materials Science and Engineering: A*, December 2014, vol. 619, s. 112 – 118. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509314011745>.
- [15] HERMAN, Aleš. *Metalurgie slitin neželezných kovů* [online]. Poslední revize 13. 11. 2007 [cit. 2015-4-20]. Dostupné z: <http://u12133.fsfd.cvut.cz/podklady/MPL/Metalurgie%20slitin%20ne%C5%BEElezn%C3%BDch%20kov%C5%AF.pdf>.
- [16] PORTER, D. A., EASTERLING, K., E., SHERIF, M. Y.: *Phase Transformations in Metals and Alloys*. Third Edition (Revised Reprint). CRC Press, 2009. ISBN 13:978-1-1398-8357-0.
- [17] DAHLE, E. S. *Grain Refinement of High Alloyed Steel with Serium Addition* [online]. Trondheim, 2011. Master Thesis. Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology. Supervisor Øystein GRONG [cit. 2015-4-28]. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:517094/FULLTEXT01.pdf>.
- [18] *Stránky o materiálech part. I: Metalurgie neželezných kovů* [online]. ©2015, 3. 12. 2010 [cit. 2015-4-10]. Dostupné z: <http://nom.wz.cz>.
- [19] Radiochemistry Society. *Radiochemistry Society* [online]. 23. 12. 2012 [cit. 2015-4-11]. Dostupné z: <http://www.radiochemistry.org>.
- [20] WAUDBY, P. E. Rare Earth Additions to Steel. In *International Metal Reviews*. Vol. 229, 1978. No. 2, s. 74-99.

- [21] *SubsTech, Substances & Technologies* [online]. 1. 6. 2012 [cit. 2015-4-20]. Dostupné z: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=solidification>.
- [22] FLEMINGS, M. C.: *Solidification Processing*. McGraw Hill Inc., 1974.
- [23] PÍŠEK, F., JENÍČEK, L., RYŠ, P.: *Nauka o materiálu I.: Obecná nauka o kovech*. CENEK, M. 2 rozšířené a zcela přepracované vydání. Praha: Academia, 1966. 634 s. ISBN 21-081-066.
- [24] DIETER, G. E.: *Mechanical Metallurgy: SI Metric Edition*. Third Edition. McGraw-Hill Book Company, 1986. s. 751. ISBN 0-07-100406-8.
- [25] ZRNÍK, J., KRAUS, L., PRNKA, T., ŠPERLINK, K. Příprava ultrajemných a nanokrystalických kovových materiálů extrémní plastickou deformací a jejich vlastnosti [online]. Červen 2007, 23. 8. 2007 [cit. 2015-5-3]. ISBN 978-80-7329-153-2. Dostupné z: <http://www.nanotechnologie.cz/storage/strategie4.pdf>.
- [26] Web Katedry obecné fyziky. *Fyzikální vlastnosti živých organismů, Termodynamika* [online]. Revize 22. 2. 2010 [cit. 2015-5-1]. Dostupné z <http://kof.zcu.cz/vusc/pg/termo09/physics.htm>.
- [27] DRÁPALA, J., VÁCLAVÍK, P. Studium segregčních jevů při dendritické krystalizaci slitin neželezných kovů [online]. 2004. Revize 11. 10. 2011. [cit. 2015-4-30]. Dostupné z: http://konsys-t.tanger.cz/files/proceedings/metal_04/papers/80.pdf.
- [28] FABÍK, R.: *Tváření kovů* [online]. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava. První vydání 2012 [cit. 2015-4-28]. ISBN 978-80-248-2572-4. Dostupné z: <http://www.person.vsb.cz/archivcd/FMMI/TVKB/Tvareni%20kovu.pdf>.
- [29] NILSSON, M. R.: *Kornförfining av stål*. Del 2. Swecast: 2007.
- [30] HAAKONSEN, F. *Optimizing of Strømhard Austenitic Manganese Steel* [online]. Trondheim, 2009. Doctoral Thesis. Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering, Norwegian University of Science and Technology. Supervisor Prof. Jan Ketil SOLBERG. Dostupné z: <http://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:224456/FULLTEXT01.pdf>.
- [31] DAHLE, E. S. *Elkem Grain Refiner Additions to Austenitic Manganese Steel*. Sintef F18030, 2011.

- [32] EIJK, C. et al. Grain Refinement of Fully Austenitic Stainless Steels Using a Fe-Cr-Si-Ce Master Alloy. In *59th Electric Furnace and 19th Process Technology Conferences*. Iron and Steel Society. USA: Phoenix AZ, 2001. p. 51-61. Dostupní z: http://sintef.org/globalassets/upload/materialer_kjemi/metallurgi/prosess/paperefc2001.pdf.
- [33] EIJK, C., SLETTAN, A. Grain Refinement of Stainless Steels by Ce Additions. *NYKURS-Project*. STF24F01215, 2001.
- [34] THORNTON, P. A. The Influence of Nonmetallic Inclusions on the Mechanical Properties of Steel: A Review. *Journal of Material Science*, April 1971, vol. 6, s. 347 – 356. Online ISSN: 1573-4803.
- [35] EIJK, C., HAAKONSE, F., KLEVAN, O. S., GRONG, Ø. Development of Grain Refiner Alloys for Steels. *AISTech 2011 Proceedings*, May 2011, vol. II, s. 559 – 566.
- [36] ŠVANDA, P. Vliv legovacích prvků na vlastnosti ocelí [online]. Revize 14. 4. 2015 [cit. 2015-5-1]. Dostupné z: <http://svanda.webz.cz/vyuka/legury.htm>.
- [37] POKORNÝ, M. Vše o nožích: Legující prvky ocelí [online]. ©2006 [cit. 2015-5-1]. Dostupné z: <http://www.knife.cz/Knifecz/Technika/tabid/57/ctl/Details/mid/384/ItemID/40/Default.aspx>.
- [38] KUBACHEWSKI, O.: *Iron: Binary Phase Diagrams*. Berlin: Springer-Verlag, 1982. 185 s. ISBN: 3-514-00282-7.
- [39] Pro-Edge Consultants Inc. *REE Handbook* [online]. ©2013, poslední revize 9. 8. 2013 [cit. 2015-5-3]. Dostupné z: <http://www.reehandbook.com>.
- [40] *Chapter 1: Cerium and its Puzzle* [online]. Poslední revize 22. listopadu 2014 [cit. 2015-4-30]. Dostupné z: <https://www.rug.nl/research/portal/files/14525731/chapter%201>.
- [41] Web společnosti Preciz. *1.7225 (42CrMo4, 15 142)* [online]. ©2012 [cit. 2015-4-31]. Dostupné z: <http://www.preciz.cz/sluzby-hlavni/material-normal/1.7225>.
- [42] Web společnosti Bohdan Bolzano. *Bohdan Bolzano: 20 let v pohybu. Přehled vlastností oceli 42CrMo4 (42CrMoS4)* [online]. ©2015 [cit. 2015-5-4]. Dostupné z: http://www.bolzano.cz/assets/files/TP/MOP_%20Tycova_ocel/EN_10083/MOP_vlastnosti_42CrMo4.pdf.

- [43] Web společnosti Feron, a.s. *Materiálové normy* [online]. ©2004 - 2015 [cit. 2015-5-3]. Dostupné z: http://www.ferona.cz/cze/katalog/mat_normy.php.
- [44] Web společnosti Dörrenberg Edelstahl. *Material No.: 1.7225, Code: 42CrMo4* [online]. ©2013, Revize 2. 8. 2012 [cit. 2015-5-3]. Dostupné z: http://www.doerrenberg.de/uploads/tx_c1x1downloads/1.7225_en.pdf.
- [45] NÜRNBERERGER, F., GRYDIN, O., YU, Z., SCHAPER, M. Microstructural Behaviour of Tempering Steels during Precision Forging and Quenching from Hot-forming Temperatures. *Metallurgical and Mining Industry*, 2011, vol. 3, no. 7, s. 79 – 86. ISSN: 2310-306X. Dostupné z <http://metaljournal.com.ua/assets/Uploads/attachments/79Nurnberger.pdf>.

9 Seznam příloh

Příloha 1: *Vybrané fyzikální vlastnosti základních KVZ, železa a vybraných dezoxidačních prvků [6]*

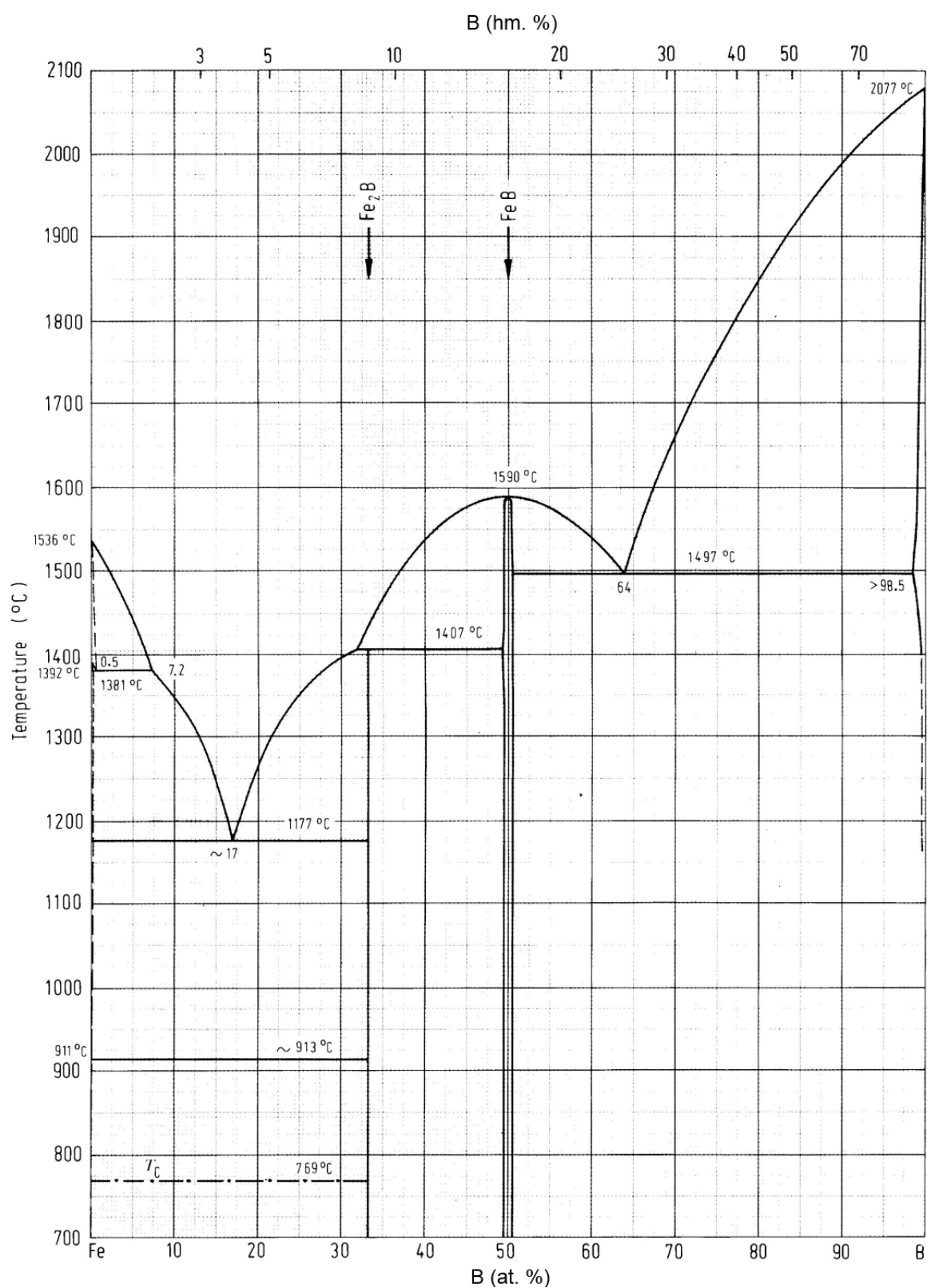
Prvek	Protonové číslo	Atomová hustota	Hustota [kg·m ⁻³]	Teplota tání [K]	Teplota varu [K]
Cér	58	140,13	6760	1350	3473
Lanthan	57	138,92	6180	1466	3913
Neodym	60	144,27	6980	1570	3633
Praseodym	59	140,92	6800	1481	3563
Železo	26	55,85	7876	1812	3153
Hliník	13	26,98	2700	923	2333
Vápník	20	40,08	1540	1124	1713
Mangan	25	54,94	7400	1523	2427
Křemík	14	28,09	2400	1688	2633

Příloha 2: Měrné hmotnosti a teploty tání sloučenin KVZ, železa a vybraných dezoxidačních prvků [6]

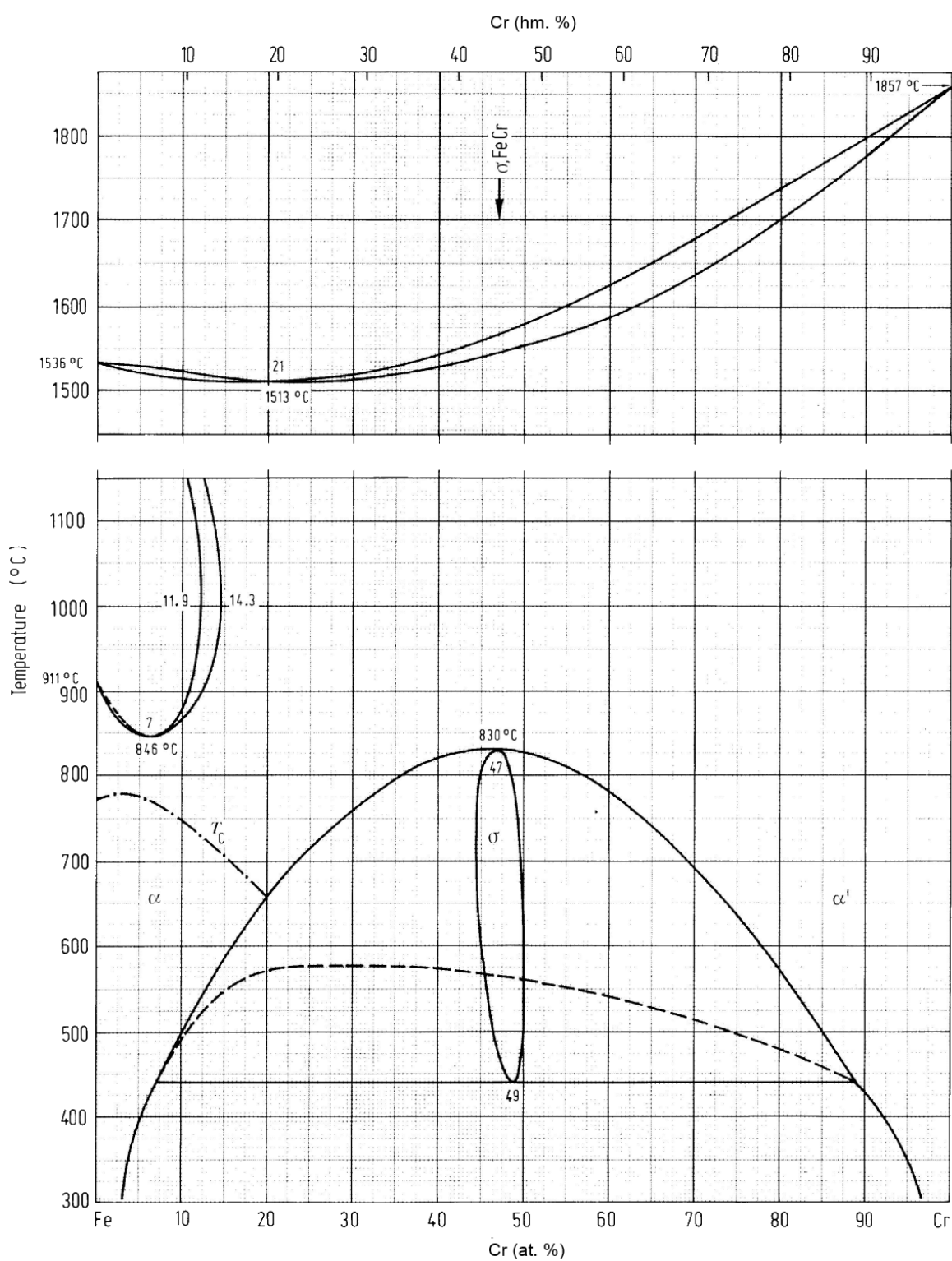
Sloučeniny prvků		Druh	Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	Teplota tání [K]
Oxidy	La	La_2O_3	6580	2523
	Ce	Ce_2O_3	6867	1963
	Pr	Pr_2O_3	7067	2473
	Nd	Nd_2O_3	7308	2545
	Al	Al_2O_3	2820	2323
	Mg	MgO	3200	2773
	Ca	CaO	3400	2873
	Fe	FeO	3700	1693
Sulfidy	La	LaS	5660	2473
	La	La_2S_3	5440	2373
	Ce	CeS	5880	2473
	Ce	Ce_2S_3	5180	2723
	Nd	NdS	6200	2411
	Nd	Nd_2S_3	5500	2473
	Pr	Pr_2S_3	5270	2068
	Fe	FeS	4600	1466
	Mn	MnS	4000	1803

Příloha 3: Fázové binární diagramy Fe s vybranými prvky [38]

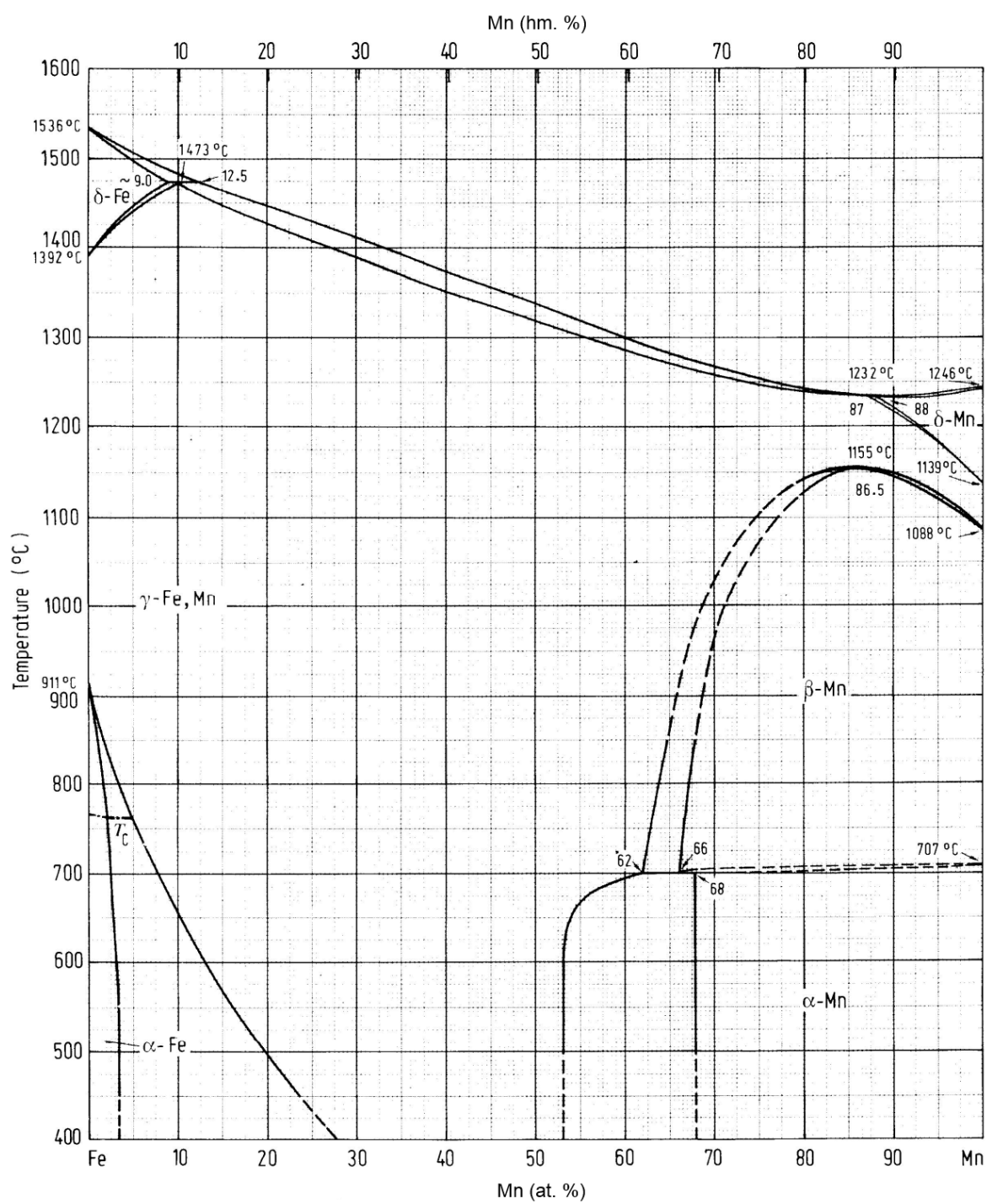
Binární diagram Fe-B



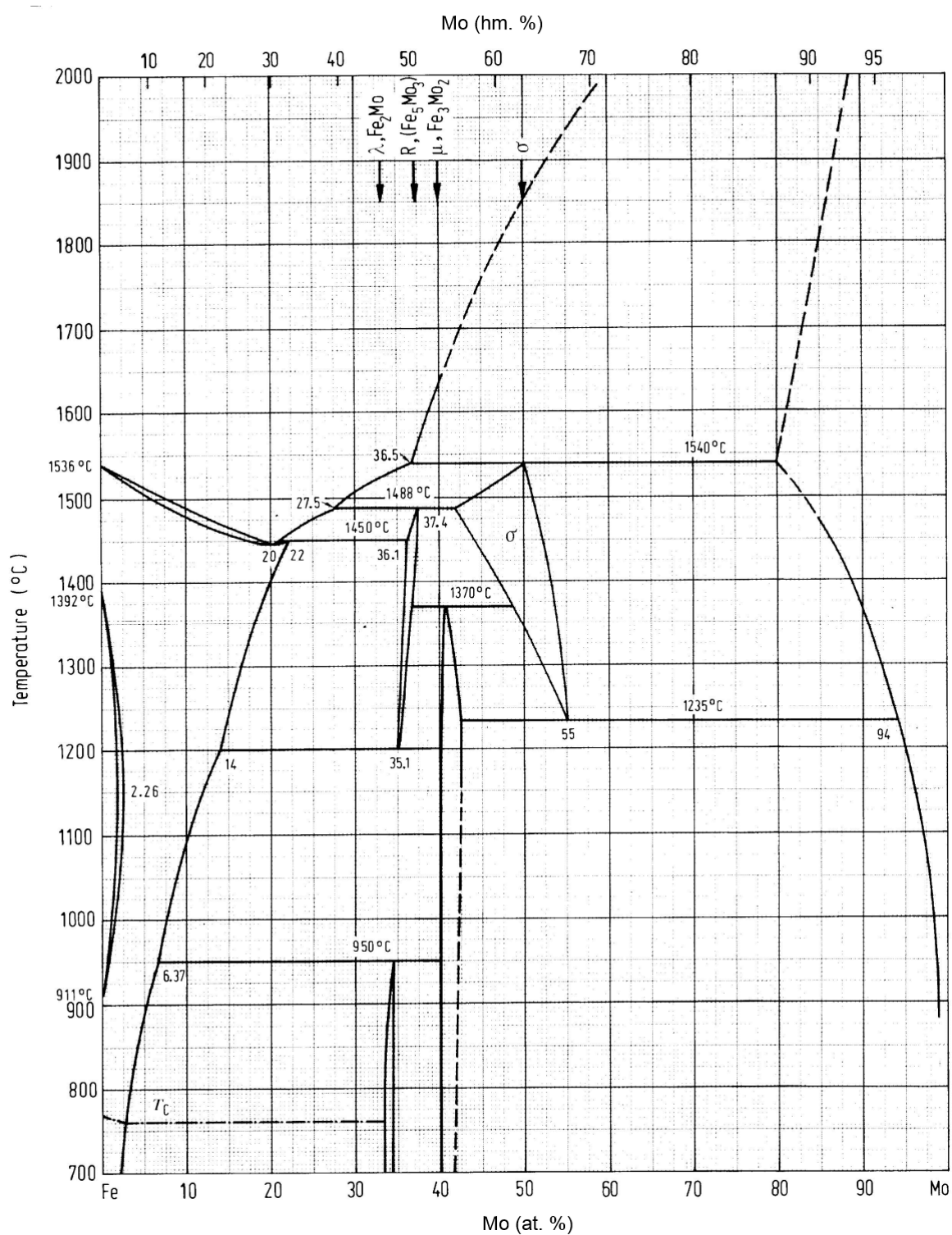
Binární diagram Fe-Cr



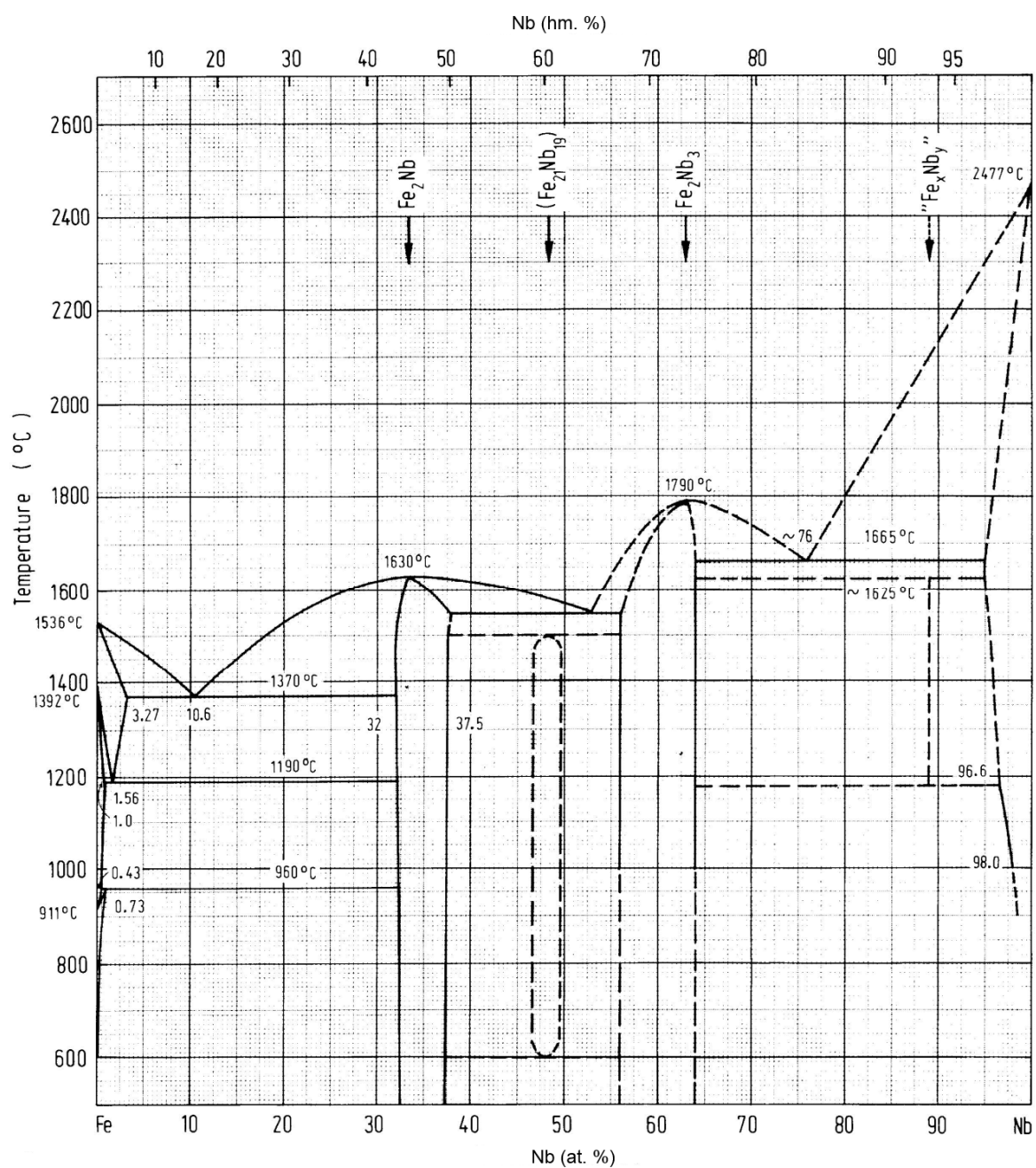
Binární diagram Fe-Mn



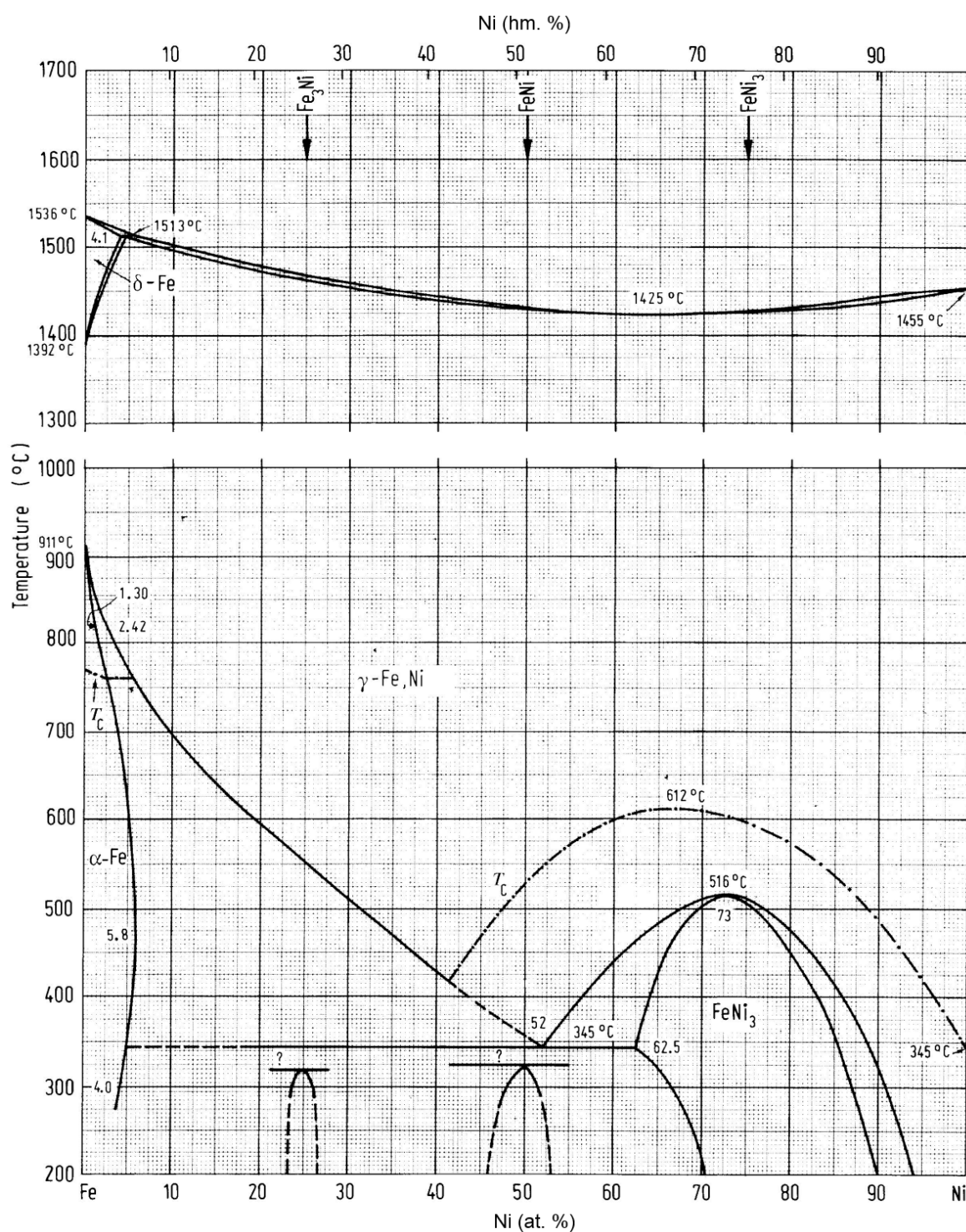
Binární diagram Fe-Mo



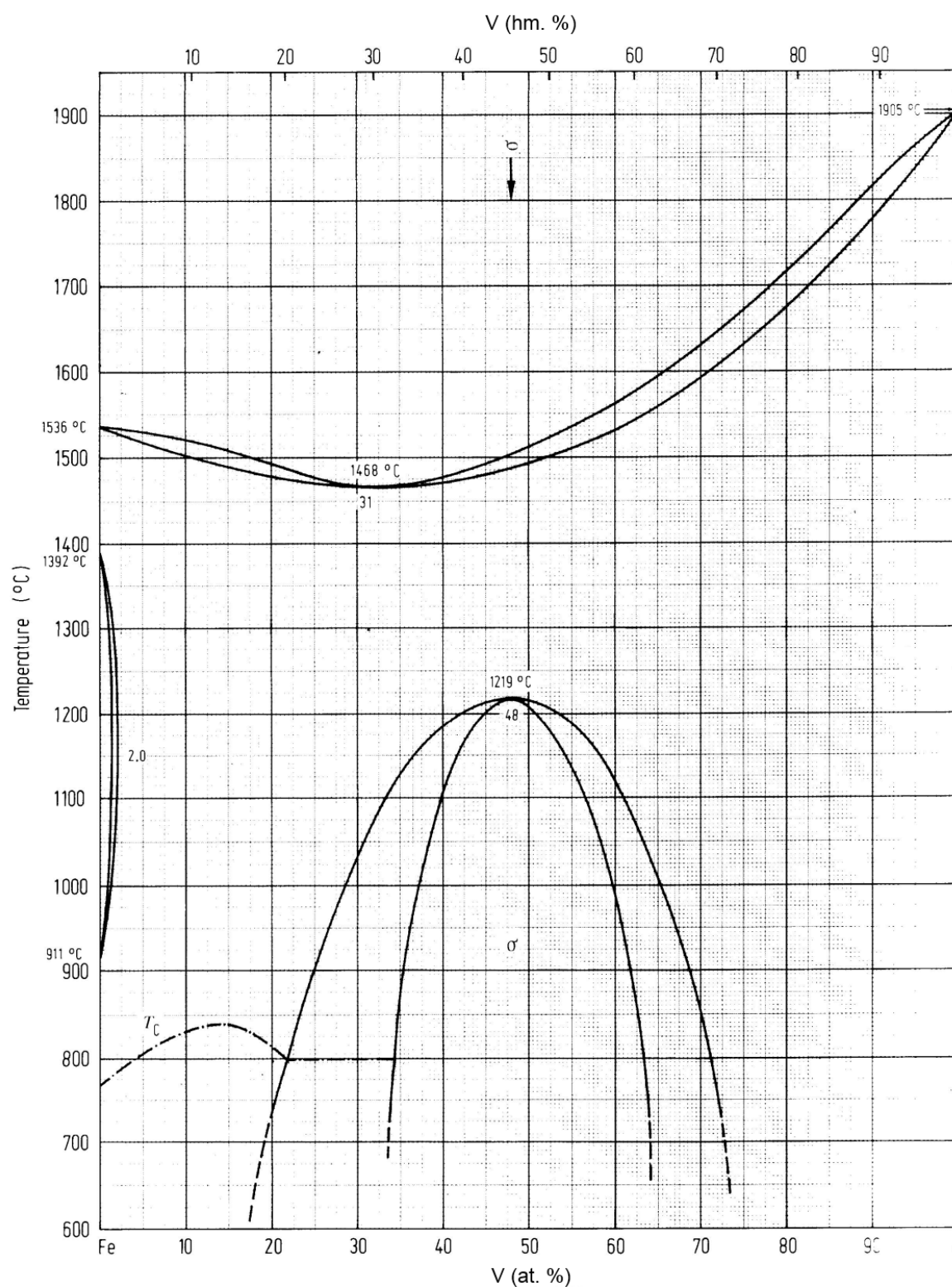
Binární diagram Fe-Nb



Binární diagram Fe-Ni



Binární diagram Fe-V



Binární diagram Fe-W

